

Synthese funktionalisierter Blockcopolymere als potentielle Haft- und Phasenvermittler zwischen Kunststoff und Glas



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

**vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades

Doktor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

**Dissertation
von Dipl.-Ing. Mark Nauhardt**

Erstgutachter: Prof. Dr. Matthias Rehahn

Zweitgutachter: Prof. Dr. Markus Biesalski

Darmstadt 2018

Mark Nauhardt: Synthese funktionalisierter Blockcopolymere als potentielle Haft- und
Phasenvermittler zwischen Kunststoff und Glas

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2018

Tag der Einreichung: 08. Dezember 2017

Tag der mündlichen Prüfung: 23. April 2018

Veröffentlicht unter CC BY - SA 4.0 International, <https://creativecommons.org/licenses>

Die vorliegende Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn und Betreuung von Dr. Roland Klein in der Zeit von Oktober 2010 bis Dezember 2013 durchgeführt.

Inhaltsverzeichnis

1.....Einleitung	1
2.....Theoretische Grundlagen - Haftung	4
2.1. Wechselwirkung und Mischbarkeit von Haftvermittler und Kunststoff	5
2.2. Anionische Polymerisation von Isopren	12
Verschiedene Einflüsse auf die anionische Polymerisation von Isopren	18
Einfluss des Lösungsmittels auf die anionische Polymerisation von Isopren	19
Einfluss des Initiators auf die anionische Polymerisation von Isopren	19
Einfluss von Fremdsalzen und anderen Hilfsstoffen auf die anionische Polymerisation von Isopren	21
Einfluss der Temperatur auf den Verlauf der anionischen Polymerisation von Isopren	22
Zusammenfassung der verschiedenen Steuerungsmechanismen der anionischen Polymerisation von Isopren	22
2.3. Oberflächenfunktionalisierung	24
Hydrosilylierung von 1,2- und 3,4-Polyisopren	26
2.4. Zusammenfassung ausgewählter, polymeranaloger Reaktionen an Polyisopren zur Beeinflussung der Eigenschaften und zur gezielten Funktionalisierung von Oberflächen	28
3.....Motivation	30
3.1. Synthesestrategie	32
4.....Ergebnisteil	34
4.1. Ergebnisse der anionischen Polymerisation von Isopren und anschließender Funktionalisierung	34
4.1.1. Homopolymerisation von Isopren in verschiedenen Lösungsmitteln zur Anpassung der Materialien an die geforderten Eigenschaften der Grenzschicht (1)	35
4.1.2. Funktionalisierung der Homopolymere mit Chlormethyl-dimethylsilan zur Bestimmung der Mikrostruktur	39
4.1.3. Homopolymerisation von Isopren in verschiedenen Lösungsmitteln zur Anpassung der Materialien an die geforderten Eigenschaften der Grenzschicht (2)	41
4.1.4. Synthese von Diblock- und Triblockcopolymeren aus Polystyrol und Polyisopren	47
4.1.5. Hydrosilylierung der synthetisierten Polyisoprene zur Anbindung an die zu untersuchenden Substrate	53
4.1.6. Kombination der anionischen Blockcopolymerisation von Styrol und Isopren und anschließender Funktionalisierung zur Anbindung an Glasoberflächen	56
4.2. Ergebnisse der Funktionalisierung der Substrate und anschließende Materialprüfung	61
4.2.1. Funktionalisierung flacher Substrate und spektroskopische Untersuchung mittels ATR-FTIR-Spektroskopie und Kontaktwinkelmessung	62
4.2.2. Mechanische Prüfung der Haftwirkung flacher Substrate	67
4.2.3. Funktionalisierung der Fasermaterialien und spektroskopische Untersuchung der Haftwirkung mittels ATR-FTIR-Spektroskopie	73
4.2.4. Mechanische Prüfung der Haftwirkung in Faser-Matrix-Kompositmaterialien	77
4.3. Untersuchung der Bruchstelle und der zurückgewonnenen Fasermaterialien	85

4.3.1. Untersuchung der Bruchkante der Prüfkörper	85
4.4. Zusammenfassung der Ergebnisse	90
5.....Ausblick	95
6.....Experimentalteil	97
6.1. Analytische Methoden	97
6.2. Synthesen	98
6.2.1. Vorbereitung der Chemikalien	98
6.2.2. Homopolymerisation von Isopren	100
6.2.3. Diblockcopolymerisation von Styrol und Isopren	102
6.2.4. Triblockcopolymerisation von Styrol, Isopren und Isopren	104
6.2.5. Hydrosilylierung von Polyisopren mit CMS (Chloromethyl-dimethylsilan)	106
6.2.6. Hydrosilylierung von Polyisopren mit MCS/DCS (Mono- und Dichlorosilan)	107
6.2.7. Hydrosilylierung von Polyisopren mit MES/DES/TES (Mono-, Di- und Triethoxysilan)	108
6.2.8. Anbindung an Glasfasermaterialien	109
6.2.9. Anbindung an Glasobjektträger	110
7.....Anhang	ix
8.....Verzeichnisse	xiii
8.1. Abkürzungsverzeichnis	xiii
8.2. Abbildungsverzeichnis	xiv
8.3. Schemaverzeichnis	xviii
8.4. Tabellenverzeichnis	xx
9.....Literaturverzeichnis	xxi



1. Einleitung

Faserverstärkte Werkstoffe gibt es in der Natur bereits seit vielen Jahrmillionen. Holz und Naturfasern, Knochen und viele andere in der Natur zu findende Materialien haben sich seither durch Evolution zu den Konstruktionswerkstoffen fast aller Lebewesen unseres Planeten entwickelt. Durch diesen genialen Schachzug der Natur konnten auftretende Lasten durch das Einbinden von Fasern in ein Matrixmaterial über größere Flächen verteilt werden.¹ Das Überleben des „Stabileren“ war gesichert.

Auf der Suche nach immer leistungsfähigeren Werkstoffen haben sich Menschen schon immer am Fundus der Natur bedient und an ihren Beispielen orientiert.² Die Verwendung von natürlich vorkommenden Ressourcen ist so alt wie die Menschheit selbst.

1844 ließ Charles Goodyear das Verfahren der Vulkanisation patentieren. Durch dieses war es möglich, aus dem natürlich vorkommenden Milchsafte des Kautschukbaumes synthetisch einen vielseitig einsetzbaren Hartgummi herzustellen. Damit läutete er das Zeitalter der Kunststoffe ein. Dieser erste als Kunststoff zu bezeichnende Werkstoff wurde unter dem Namen Ebonit vertrieben und wurde schnell für eine Vielzahl von Anwendungen wie Tabakpfeifen, Telefongeräte, Kämme oder Musikinstrumente eingesetzt.³ Sein Vorteil bestand nicht zuletzt in der einfachen Herstellung auch komplexer Formen. Mit der Zeit wurden die Anforderungen an Kunststoffe immer größer, so dass neue Materialien entwickelt werden mussten.

Bereits im 18ten Jahrhundert haben Glasbläser in Deutschland Fasern gezogen - das so genannte „Engelshaar“. Durch die Patentierung der industriellen Herstellung definierter Glasfasern in den dreißiger Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts trafen schließlich zwei Industriezweige aufeinander, so dass Mitte der dreißiger Jahre erstmals Endlos-Glasfasern als Verstärkungsmaterial industriell in Kunststoffen eingesetzt werden konnten.⁴ Die Kombination von Glasfasern und Kunststoffen ergaben interessante Eigenschaftsveränderungen, die neue Anwendungsfelder erschlossen werden konnten. Seit dieser Zeit haben sich glasfaserverstärkte Kunststoffe in zahllosen Gebieten durchsetzen können. Wegen ihrer hohen Stabilität und der einfachen Herstellung, die auch hoch komplexe Formen ermöglicht, zählen sie noch heute zu den wichtigsten Konstruktionswerkstoffen.^{5, 6}

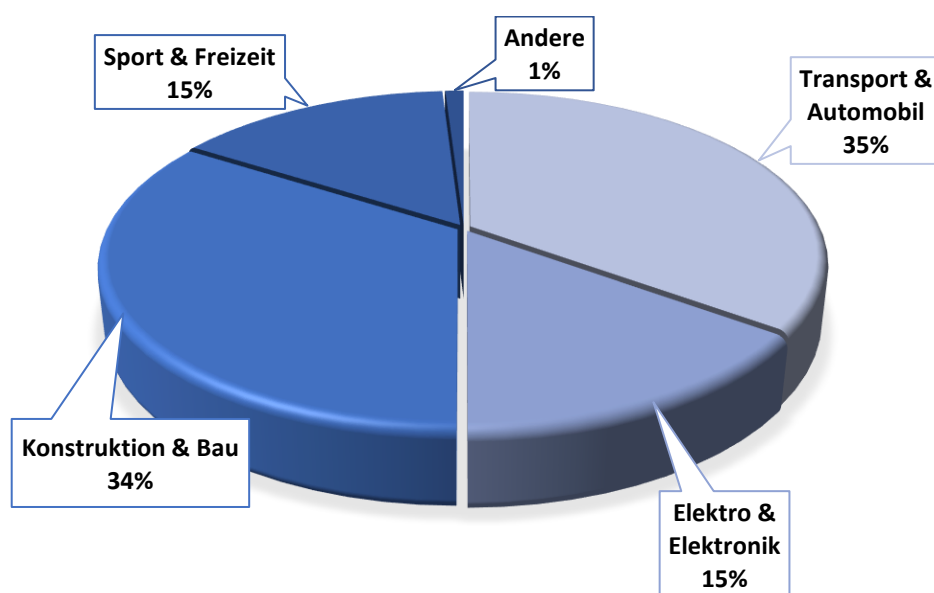


Abbildung 1.1: Aufteilung der GFK-Produktion in Europa auf Anwendungsindustrien 2015.⁵

Hierzu ist in Abbildung 1.1 die Aufteilung der Produktion glasfaserverstärkter Kunststoffe in Europa auf die jeweiligen Anwendungsindustrien gezeigt.

Auf Grund hoher Witterungs- und Chemikalienbeständigkeit eignen sich glasfaserverstärkte Kunststoffe zudem exzellent für den Einsatz in hoch beanspruchten Umgebungen wie dem Gefahrstoffbereich mit hoch korrosiven oder toxischen Materialien.¹ Sie finden unter anderem Einsatz in Windschilden an ICE-Zügen, die hohen mechanischen und Witterungsanforderungen standhalten müssen, oder Tanks und Rohrleitungen, die starken chemischen und ebenfalls Witterungsbelastungen widerstehen müssen. Weiterhin finden sie Anwendung in Bauteilen im Schiffs-, Automobil- und Flugzeugbau, bei denen oftmals unmittelbar Menschenleben von einer hohen Stabilität und Langlebigkeit abhängen. Aber auch in vielen Bereichen des *Lifestyles* bieten glasfaserverstärkte Kunststoffe unzählige Vorteile. So werden fast ausschließlich derartige Verbundmaterialien als Angelruten und Sportbögen wie auch in den Rümpfen von Motor- und Segelyachten, Wasserrutschen und vielem mehr eingesetzt.



Abbildung 1.2: Anwendungsbeispiele für Einsatzgebiete von glasfaserverstärkten Kunststoffen.*

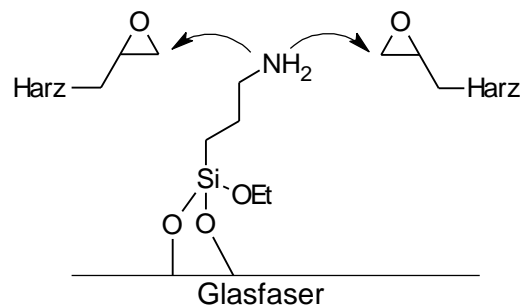
Glasfaserverstärkte Kunststoffe sind sowohl mit thermoplastischer als auch mit duroplastischer oder mit elastomerer Matrix verfügbar. Nachträglich thermisch verformbar sind hierbei jedoch nur diejenigen mit einer thermoplastischen Matrix, da diese kein vernetztes System darstellen, anders als die beiden weiteren genannten. Dafür weisen thermoplastische Matrices in der Regel eine geringere thermische wie auch mechanische Stabilität auf.

Neben Glasfasern können auch andere Materialien als Verstärkungsmaterial eingesetzt werden. Hierzu zählen Naturfasern wie Holz und Hanf, die kommerziell zum Beispiel durch die Firma DuPont unter dem

* Lizenzfreie Bilder - <https://pixabay.com>

Namen Sorona^{®7} vertrieben werden. Auch Metalle wie Aluminium oder Stahl sowie, ebenfalls sehr erfolgreich, Polymerfasern wie Nylon und Kevlar^{®8} werden in Faserverbundwerkstücken eingesetzt.

Die Verbindung von Glasfaser und Matrixmaterial stellt häufig einen strukturellen Schwachpunkt eines glasfaserverstärkten Kunststoffes dar. Meist ist die Haftung von Glasfasern in Kunststoffen nicht sehr ausgeprägt, wo durch bei einer mechanischen Beanspruchung entlang der Faserausrichtung die Glasfaser aus der Matrix herausgezogen wird. Man spricht in diesem Fall von *Faser-pullout*. Durch eine spezielle Beschichtung der Glasfasern vor dem Einbetten in das entsprechende Matrixmaterial werden diese mit funktionellen Gruppen versehen, die durch Erhöhung der Haftwirkung ein Abgleiten verhindern sollen. Für Glasfasern bietet zum Beispiel die Firma Wacker unter dem Namen GENIOS[®] Trialkoxysilane mit Amino, Schwefel und Methacryloxy-Gruppen an sowie andere kommerziell verfügbare kleine Moleküle für eben diese Anwendungen. Je nachdem welcher Kunststoff Verwendung finden soll, muss ein entsprechender Vertreter für die Funktionalisierung der Fasern eingesetzt werden.⁹



Schema 1.1: Schematische Anbindung einer mit Aminopropyltriethoxysilan beschichteten Glasfaser als Amin-Komponente in einem Epoxidharz.

In Schema 1.1 ist die Verbesserung der Anbindung zwischen einem allgemeinen Epoxidharz und einer Glasfaser durch Materialien wie zum Beispiel GENIOS[®] mit Aminofunktionalisierung, beschrieben.

2. Theoretische Grundlagen - Haftung

Um zwei Materialien oder Oberflächen dauerhaft mit einander zu verbinden, ist es notwendig, zwischen diesen eine Möglichkeit der Kraftübertragung aufzubauen. Im Allgemeinen gibt es hierbei drei Modellsysteme:

- Formschluss
- Kraftschluss
- Stoffschluss

Beim Form- und Kraftschluss handelt es sich stets um Verbindungstechniken, die auf Grund von Reibung oder Sperrung bzw. ineinandergreifen von Oberflächen und Formen ein Abgleiten verhindern. Stoffschlüssige Verbindungen hingegen sind Verbindungen, bei denen auf molekularer Ebene Kräfte zwischen den Fügepartnern aufgebaut werden, die das Abgleiten durch Haftung verhindern.¹⁰ Hierzu zählen zum Beispiel Schweißen, Löten und Kleben.

Damit ein Klebstoff eine gute Haftung und damit einen festen Verbund der Füge Teile zeigt, ist es wichtig, die Oberflächenbeschaffenheit der jeweiligen Füge Teile zu kennen. Hier liegen zwei Theorien zu Grunde, die bei der Bewertung einer Oberfläche helfen können.

Die Theorie der mechanischen Adhäsion beruht auf der Annahme, dass sich ein Klebstoff in kleine Vertiefungen und Poren einer Oberfläche hineinsetzt, dort aushärtet und somit einen Form- und Kraftschluss erzeugt.^{10, 11}

In der Theorie der spezifischen Adhäsion werden hingegen die Diffusion von Molekülen, die Benetzbarkeit von Oberflächen sowie der Dipolcharakter und elektrostatische Anziehungskräfte zwischen den Materialien betrachtet.^{10, 11}

Zur Untersuchung von Oberflächen stehen eine Vielzahl an Analysemethoden zur Verfügung. Mit den Methoden der Elektronenspektroskopie, Infrarotspektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion, Rasterelektronenmikroskopie, Ellipsometrie oder Kontaktwinkelmessung seien hier nur einige mögliche Methoden genannt.¹⁰

Aus den Ergebnissen solcher Analysemethoden kann dann ein präzise angepasstes haftvermittelndes System entwickelt werden, um den jeweiligen Anforderungen gerecht zu werden.

Sehr aufschlussreich kann auch die Untersuchung von Bruchkanten sein. Insbesondere die Position des Bruchs zeigt auf, welche Verbindung in einem Verbund die geringste Stabilität besitzt. Im Allgemeinen sind dabei drei mögliche Bruchbilder zu beobachten, die sich aus der Position des Bruchs ergeben. In Abbildung 2.1 sind die Bruchbilder der drei Versagenssituationen schematisch dargestellt.

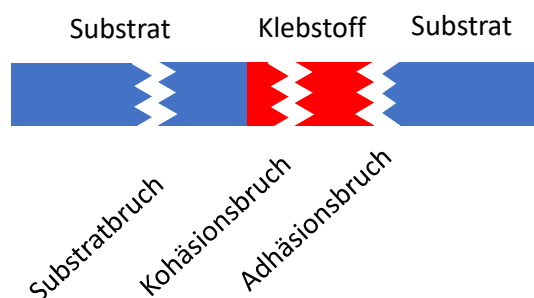


Abbildung 2.1: Versagensfall einer Klebung zweier beliebiger Substrate. Je nach Position des Bruchs wird dieser unterschiedlich bezeichnet.

Ein Bruch, der sich innerhalb des Volumens des Substrats ereignet, wird als Substratbruch bezeichnet. Hierbei stellt die Stabilität des Substrats die limitierende Größe der Stabilität eines Verbundes dar, wobei die Klebung eine höhere Stabilität zeigt.

Im Gegensatz dazu wird ein Bruch, der im Volumen des Klebspalts auftritt, als Kohäsionsbruch bezeichnet, da die kohäsive Stabilität des eingesetzten Klebstoffs nicht ausreichend war, um der mechanischen Einwirkung standzuhalten.

Ein drittes mögliches Bruchbild liegt vor, wenn die Haftung zwischen Klebstoff und Substrat die geringste Stabilität aufweist. Da hierbei die Adhäsion zwischen Klebstoff und Substrat versagt hat, wird ein solcher Bruch als Adhäsionsbruch bezeichnet.

Um eine möglichst gute Haftung zwischen zwei Fügepartnern zu erreichen, ist es von Vorteil, möglichst viele der zuvor genannten Mechanismen, effizient zu nutzen. Dies kann durch ein Anrauen der Oberfläche geschehen oder durch einfache Reinigungsschritte, um eine bessere Benetzbarkeit zu gewährleisten. Auch mechanische Verfahren wie Schleifen, Strahlen oder physikalische Behandlung mit Plasma können die Haftung zwischen zwei Materialien stark beeinflussen.¹²

Bei physikalisch und chemisch ähnlichen Fügepartnern können Systeme eingesetzt werden, bei denen eine ausgewählte Funktionalität an beiden Oberflächen eine gute Haftung aufweist. Solche Klebstoffe sind zum Beispiel UHU® auf Polyvinylacetat-Basis für das Verkleben von Holz und Papier¹³ oder verschiedene Epoxidharze zum Kleben zweier Metalloberflächen.¹⁴

Um auch zwei Oberflächen mit unterschiedlichen Eigenschaften erfolgreich miteinander verbinden zu können, müssen Substanzen eingesetzt werden, die auf die Anforderungen der jeweiligen Fügepartner angepasst sind. Besonders Kunststoffe wie Polyethylen, Polypropylen oder auch Polystyrol sind mit vielen etablierten Klebstoffsystemen nur schwer oder gar nicht zu verbinden. Diese Kunststoffe weisen kein sehr ausgeprägtes elektrisches Dipolmoment auf und zeigen nur eine schlechte Benetzbarkeit. Sie zeigen keine oder nur kaum elektrostatische Anziehung und haben meist nur geringe Rauheitswerte, die zum Anbinden einer haftvermittelnden Schicht genutzt werden könnten. Für solche Fügepartner müssen individuelle Lösungsansätze gefunden werden. Hierbei ist es wichtig, dass die haftverbessernden Substanzen in die oberen Schichten des Kunststoffs diffundieren können. So kann dort eine feste Verankerung erzeugt werden, die eine Kraftübertragung erlaubt. Hierfür entscheidend ist die Mischbarkeit von Haftvermittler und Kunststoff.

2.1. Wechselwirkung und Mischbarkeit von Haftvermittler und Kunststoff

Polymermischungen aus verschiedenen Grundpolymeren liegen oftmals in einzelne Phasen voneinander separiert vor. Das Phänomen der Mischbarkeit oder Entmischung zweier Phasen ist allgemein durch die Summe von Mischungsentropie (ΔS_{Mix}) und Mischungsenthalpie (ΔH_{Mix}) bestimmt. Die Mischungsentropie ist immer größer Null, da die Moleküle bestrebt sind, möglichst viele unterschiedliche Anordnungen einzunehmen und deshalb zu einer Mischung tendieren. Die Mischungsenthalpie kann je nach Attraktivität der zwischenmolekularen Wechselwirkungen positiv, negativ oder gleich Null sein. Daraus ergibt sich entsprechend die freie Mischungsenthalpie (ΔG_{Mix}) wie folgt:^{15, 16}

$$\Delta G_{Mix} = \Delta H_{Mix} - T\Delta S_{Mix}$$

Hierzu haben FLORY¹⁷ und HUGGINS¹⁸ in den frühen 1940er Jahren Wechselwirkungsparameter eingeführt, die diese Wechselwirkungen beschreiben und die im Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χN zusammengefasst sind.¹⁷⁻²⁰

$$\begin{aligned}\varepsilon_{AA} &= \text{Wechselwirkungsparameter A - A} \\ \varepsilon_{BB} &= \text{Wechselwirkungsparameter B - B} \\ \varepsilon_{AB} &= \text{Wechselwirkungsparameter A - B} \\ \chi N &= -\frac{q}{2kT}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} - 2\varepsilon_{AB})\end{aligned}$$

Daraus ergeben sich die Mischungsenthalpie und Mischungsentropie sowie die freie Mischungsenthalpie:

$$\begin{aligned}\Delta H_{Mix} &= RT \cdot \chi N \cdot x_A \cdot x_B \\ \Delta S_{Mix} &= -R(x_A \cdot \ln(x_A) + x_B \cdot \ln(x_B)) \\ \Delta G_{Mix} &= \Delta H_{Mix} - T\Delta S_{Mix} = RT(\chi N \cdot x_A \cdot x_B + x_A \cdot \ln(x_A) + x_B \cdot \ln(x_B))\end{aligned}$$

Da $x_A \cdot \ln(x_A)$ und $x_B \cdot \ln(x_B)$ immer kleiner Null sind, ist leicht zu erkennen, dass der Betrag und das Vorzeichen des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters χN bestimmt, ob sich zwei Stoffe miteinander mischen oder sich entmischen.

Durch den Einsatz von Copolymeren kann die Grenzflächenenergie zwischen zwei Homopolymeren verringert werden, sodass eine stabilere Mischung entsteht.²¹ Die Mischbarkeit von Copolymeren mit gleichartigen Homopolymeren ist jedoch auch nicht ideal, da diese stetig durch das zweite, fremde Monomer verschlechtert wird. Deshalb können alternativ Blockcopolymere eingesetzt werden. Bei diesen handelt es sich um Polymere, welche aus mehreren Segmenten bestehen, wobei jedes Segment ausschließlich aus einer Monomersorte aufgebaut ist. Durch eine geeignete Auswahl der Monomere können Blockcopolymere hergestellt werden, bei denen die Mischbarkeit jeweils auf die Anforderungen der Polymermischung angepasst ist. Hierbei nimmt das Blockcopolymer die Rolle eines makromolekularen Tensids ein. Es lagert sich an der Grenzfläche zwischen den beiden Phasen der ansonsten unverträglichen Materialien an und verbessert so deren Mischbarkeit.²²

Eine der verbreitetsten und bekanntesten Anwendungen von Blockcopolymeren ist ihr Einsatz in schlagzähem Polystyrol. Dieses sogenannte *high impact Polystyrene* (HIPS) wird durch die Beimischung von mit Synthesekautschuk funktionalisiertem Polystyrol zu nicht modifiziertem Polystyrol erhalten. Es bilden sich Kautschuk-Domänen aus, die sich beim Auftreten einer mechanischen Beanspruchung deformieren.²³ So wird eine Rissfortpflanzung an diesen weichen Domänen durch Umwandlung von mechanischer Energie in Wärme reduziert oder gestoppt.²⁴

Um Füllstoffe und Fasermaterialien in einem Verbundwerkstoff zu stabilisieren, ist es notwendig, diese mit einer kompatibilisierenden Schicht zu versehen, die mit dem Matrixmaterial in Wechselwirkung treten kann. Wie bereits zuvor erwähnt, können verschiedene Silane dazu eingesetzt werden, Glasfasern entsprechend zu modifizieren. Dadurch wird eine bessere Haftung zu Matrixmaterialien wie Epoxidharzen oder Polyurethanen erreicht. Für andere Oberflächen - wie beispielsweise Metalle - werden häufig Carbonyl- und Carboxylverbindungen genannt sowie verschiedene Amino- oder Schwefelverbindungen.²⁵ So bedarf es für die Vielzahl an unterschiedlichen Füllstoffen im Idealfall einer individuell angepassten Funktionalisierung, um das beste Ergebnis zu erzielen.

Laut dem Bundesministerium für Bildung und Forschung wird der „Funktionalisierung von Oberflächen und Schichten ein hohes Innovationspotential zugesprochen. Sie verhilft traditionellen Werkstoffen zu neuen oder verbesserten Eigenschaften, erschließt neue Materialien für eine ressourcenschonende industrielle Nutzung und erhöht Effizienz und Langlebigkeit regenerativer Energieerzeugung.“²⁶ Die Funktionalisierung von Oberflächen ist ein sehr breites Feld und umfasst eine Vielzahl an Möglichkeiten. Von einfachen Strukturierungen über Plasmabehandlung, bis hin zu komplexen chemischen Modifikationen, gibt es hier schier endlose Möglichkeiten. Der Einsatz von haftvermittelnden Schichten fällt hierbei unter die Kategorie der chemischen Modifikation von Oberflächen und Schichten.

Nahezu alle Beschichtungen haben gemeinsam, dass eine gute Anbindung an die Substratoberfläche von Vorteil ist. Dies gilt besonders bei stark beanspruchten Beschichtungen wie kratzfesten Lacken, Wasser oder Chemikalien abweisenden Imprägnierungen oder Belägen, welche die Reibung verändern. Auch Farben zum Bemalen von Wänden und anderen Objekten stellen Beschichtungen von Oberflächen dar. Sowie Beschichtungen zum Schutz vor Korrosion oder dem Eindringen von Wasser genutzt werden können, ist es ebenso möglich, Implantate vor einer Abstoßungsreaktion des Körpers zu bewahren.²⁷ In jedem Fall ist eine starke Anbindung der jeweiligen Schicht oder Beschichtung gewollt, wenn nicht gar notwendig.

Eine Funktionalisierung ist prinzipiell wie eine Beschichtung zu behandeln. Sie sollte so gewählt werden, dass durch diese eine Verbesserung der Eigenschaften, bezogen auf die Anforderung einer Anwendung, gewährleistet ist. Gleichzeitig soll die Wechselwirkung zwischen der ursprünglichen Oberfläche und der Beschichtung groß sein, damit die Gesamtstabilität eines Werkstücks bestehen bleibt oder gar verbessert wird.

Wie intensiv die Wechselwirkung zwischen Beschichtung und Oberfläche ist, wird in erster Linie durch die Art der Verbindung bestimmt. Hierbei stellen Van-der-Waals-Kräfte, die auf Dipolwechselwirkungen auf atomarer Ebene beruhen, die schwächsten Wechselwirkungen zwischen Oberfläche und Beschichtung dar. Ein anschauliches Beispiel für Van-der-Waals-Kräfte ist die Fähigkeit von Geckos, auf nahezu beliebigen Oberflächen klettern zu können. An seinen Füßen besitzt der Gecko feinste Härchen. Die Kräfte, die zwischen einem einzelnen Härchen und der Oberfläche auftreten, sind zwar nur gering, jedoch ist die Anzahl Härchen, die ihm zur Verfügung stehen, immens groß. Als Resultat ist es ihm möglich, diese sehr schwachen Kräfte effektiv zu nutzen.^{28, 29}

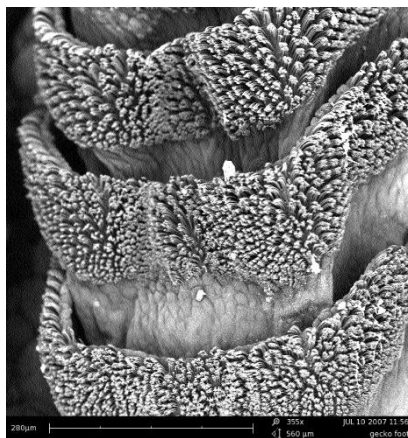


Abbildung 2.2: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Härchen am Fuß eines Geckos.*

* Zur Verfügung gestellt von Cliff Mathisen, FEI Company - <http://www.nisenet.org>.

Bei einer tatsächlichen Ladungstrennung innerhalb eines Moleküls oder in Ionen herrschen zwischen diesen je nach ihrer Ladung anziehende oder abstoßende Kräfte. Diese Art der Wechselwirkung wird Coulomb-Wechselwirkung genannt und beruht auf der elektrostatischen Anziehung von positiv und negativ geladenen Teilchen. Befinden sich zwei Atome oder Moleküle ausreichend nah beieinander, spricht man auch von einer Ionenbindung. Die hierbei vorherrschenden Kräfte sind größer als entsprechende Van-der-Waals-Kräfte.³⁰

Als dritte Wechselwirkung in diesem Zusammenhang sind Bindungen zwischen Atomen und Molekülen zu nennen, bei denen einige der äußeren Elektronen zwischen beiden Partnern geteilt werden. Sie werden als kovalente Bindungen bezeichnet und sind ebenfalls stärker als Van-der-Waals-Kräfte und ähnlich stark wie Ionenbindungen.^{30, 31}

Die Funktionalisierung einer Oberfläche ist stark oder weniger stark, je nach Art der Wechselwirkung zwischen Beschichtung und Oberfläche. Bereits zuvor wurden Carbonyl- und Carboxylverbindungen, Schwefel- sowie verschiedene Alkoxysilane für Metall- und Glasoberflächen genannt. Diese bilden, je nach Paarung, starke Verbindungen zwischen einer entsprechenden Oberfläche und Molekülen mit der jeweiligen Funktionalität aus, wobei die Stabilität einer solchen Verbindung - wie oben erwähnt - stark von der Art der Wechselwirkung abhängt. Auch Coulomb-Wechselwirkungen scheiden, wegen der bereits genannten Problematik bei vielen Kunststoffen, bei denen nur eine schwache, nicht permanente Polarisierbarkeit möglich ist, aus. Wenn solche Kunststoffe keine geeignete Reaktivität besitzen und nicht nachträglich chemisch modifiziert werden können, ist oft die einzige Möglichkeit, eine entsprechend große Anzahl an Van-der-Waals-Wechselwirkungen aufzubauen.

Unter Berücksichtigung der Theorie von FLORY¹⁷ und HUGGINS¹⁸ wäre eine entsprechende Funktionalisierung mit ähnlichen oder gleichen Polymerketten denkbar. Durch die Verwendung von endfunktionalisierten Polymeren könnte so eine Schicht aufgebaut werden, die durch zahlreiche Verschlaufungen und attraktive Wechselwirkung zwischen einzelnen Polymerketten eine starke Anbindung zu solchen Kunststoffen ermöglicht. Gleichzeitig würden, je nach gewählter Endfunktionalisierung, neue Eigenschaften an der Oberfläche oder Phasengrenze vorliegen.

Die Tendenz, eine endfunktionalisierte Polymerkette in ein Bulkmaterial aufzunehmen, hängt wie zuvor erwähnt, von der freien Mischungsenthalpie ab. Indem man ein weiteres Polymersegment mit ausreichend kleinem Wechselwirkungsparameter ϵ_{AB} an die Polymerkette anbindet, wird dadurch das vollständige Einschließen dieser erschwert. Der gut mischbare Anteil wird in das Bulkmaterial eingebunden, wohingegen der nicht gut mischbare Teil an der Oberfläche bleibt oder sich in Domänen zusammenlagert. Durch den Einsatz von Blockcopolymeren können so Schichten an den Grenzen der Kunststoffdomänen geschaffen werden. Zur Verdeutlichung ist hierzu in Abbildung 2.3 links ein nicht modifiziertes Polymer dargestellt, welches vollständig mischbar ist. Rechts ist eine funktionalisierte Polymerkette mit zwei unterschiedlich mischbaren Segmenten dargestellt.

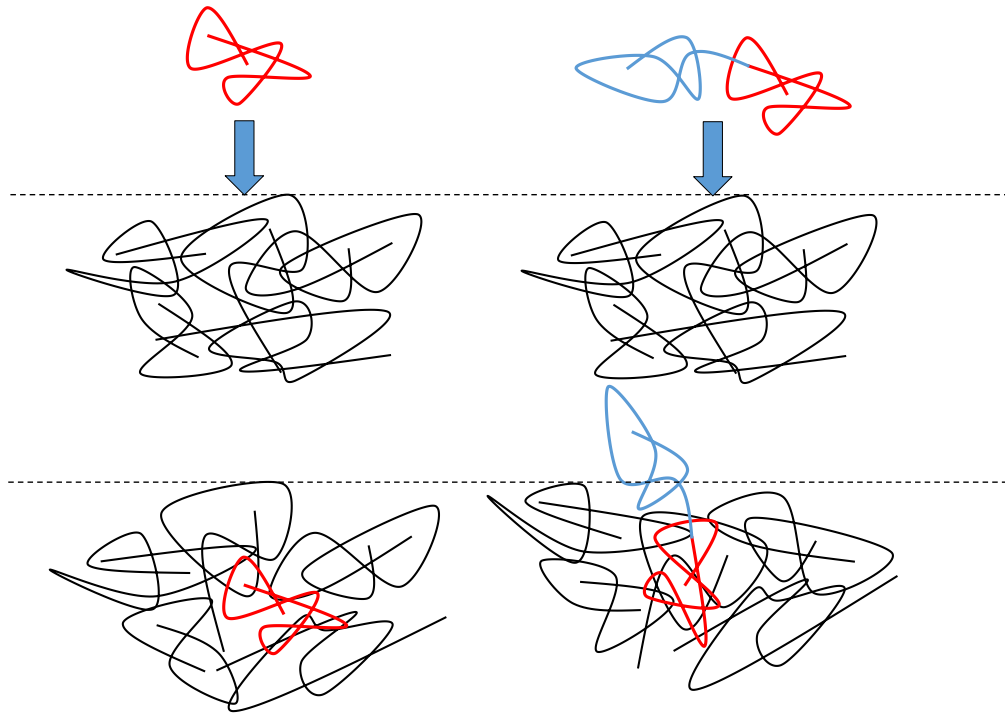


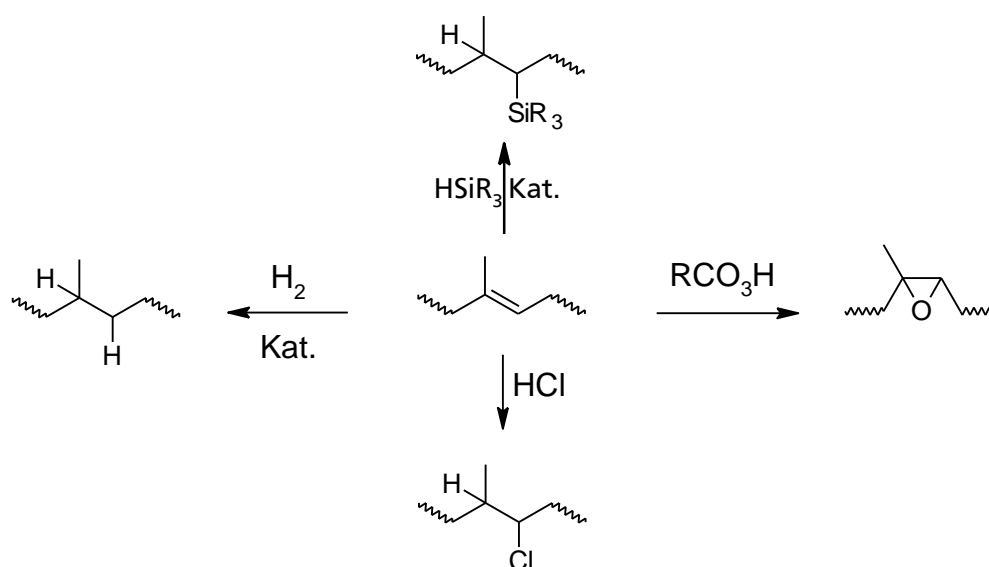
Abbildung 2.3: Links: vollständige Mischbarkeit der roten und schwarzen Polymersegmente. Rechts: gute Mischbarkeit der roten und schwarzen Polymersegmente, jedoch schlechte Mischbarkeit der blauen und schwarzen Polymersegmente.

Die Ausbildung einer solchen Schicht kann durch Funktionalisierung zusätzlich beeinflusst werden. Gleichzeitig kann eine solche Funktionalisierung dazu verwendet werden, ein weiteres Material zu stabilisieren. So lässt sich eine quasi-kovalente Bindung zwischen einem ansonsten schlecht zugänglichen Kunststoff und einem Füllstoffpartikel oder einer Oberfläche generieren.

Um eine gute Anbindung an einen Füllstoff bzw. eine Oberfläche zu erreichen, ist wie zuvor besprochen, eine geeignete Funktionalisierung notwendig. So wurden zum Beispiel von BURLON bereits Systeme auf Butadien-Basis durch Phosphorylierung synthetisiert, um eine starke Haftung zu verschiedenen Metalloberflächen wie Kupfer und Stahl bzw. Eisen zu erreichen.²⁵ Ebenfalls wurden Blockcopolymere aus Butadien und verschiedenen Acrylsäurederivaten untersucht, um Naturfasern und Holzpartikel in Elastomeren zu fixieren.³²

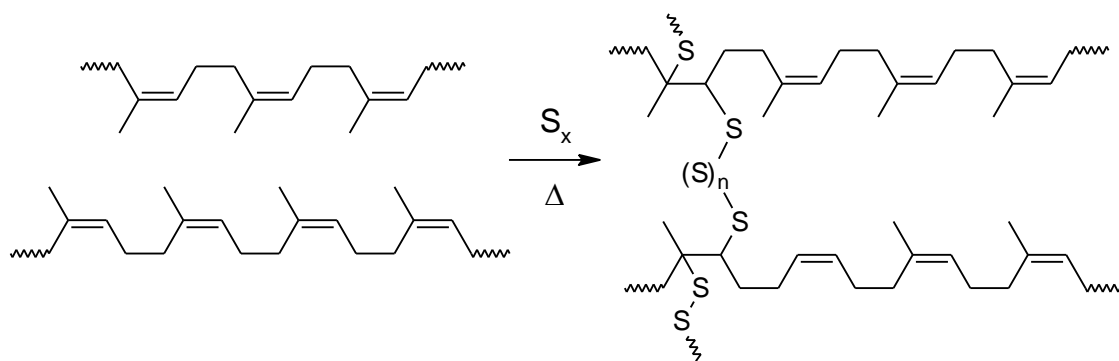
Zur Funktionalisierung von Polymeren gibt es sehr viele Möglichkeiten. Besonders geeignet für eine Funktionalisierung sind gut zugängliche Doppelbindungen und andere reaktive Gruppen. So ist es möglich, durch die direkte Umsetzung von Polyisoprenkautschuk mit Halogenen wie beispielsweise Chlorgas, eine Halogenierung der C-C-Doppelbindung zu erreichen. Dies führt zu stark veränderten Eigenschaften der Materialien. Die Elastizität und Weichheit des Naturkautschuks gehen nahezu vollkommen verloren und es bildet sich ein sprödes und undurchsichtiges, dafür thermisch sehr stabiles Material. Der Mechanismus der Chlorierung von Naturkautschuk wurde 1950 von REYNOLDS und KRAUSS geklärt. Daraus entstanden zahlreiche kommerzielle Produkte wie ALLOPRENE® (ICI), PARLON® (Hercules) und PERGUT® (Bayer).³³⁻³⁵ Das Auftragen einer Lösung eines derartig funktionalisierten Blockcopolymers wäre zum Beispiel als eine Beschichtung von Kunststoffen zur Verbesserung der Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einflüsse denkbar.

Bereits 1900 hatte WEBER die Umsetzung von Naturkautschuk mit Chlorwasserstoff beschrieben und einen sehr harten, weißen Feststoff erhalten.^{33, 36, 37} Derartig halogenierte Synthesekautschuke sind vergleichbar in ihren Eigenschaften mit entsprechenden Naturkautschuk-Produkten. Der Halogenierungsanteil variiert auf Grund der leicht unterschiedlichen 1,2-/3,4-Verknüpfungsanteile hierbei jedoch gering.³⁵ Solcherlei halogenierte Polymere zeichnen sich durch eine sehr hohe Kristallinität, eine geringe Dehnbarkeit und einen relativ hohen Schmelzpunkt von $>115^{\circ}\text{C}$ aus.^{33, 37} 1,4-Polyisopren lässt sich leicht mit Sauerstoff, Ozon und Peroxiden umsetzen. Jedoch führt die Umsetzung mit Sauerstoff und Ozon zum radikalischen Kettenabbau des Polymers und zur Ausbildung von Hydroperoxiden, Ketonen und Aldehyden. Die gezielte Umsetzung mit Persäuren wie Perbenzoesäure oder Monoperphthalsäure, führt hingegen zu epoxidierten Polymeren wie PUMMERER und BURKARD gezeigt haben.³⁸ Diese Polymere können in einem weiteren Schritt funktionalisiert werden oder als bereits deutlich hydrophilere Polymere verwendet werden. In Schema 2.1 sind einige polymeranaloge Umsetzungsreaktionen am Beispiel des 1,4-*trans*-Polyisoprens aufgeführt.^{35, 39}



Schema 2.1: Verschiedene Möglichkeiten der polymeranalogen Umsetzung von 1,4-Polyisopren durch Hydrierung mit elementarem Wasserstoff (links), durch Epoxidierung mit Persäuren (rechts), durch platinkatalysierte Hydrosilylierung (oben) und durch Halogenierung mit Halogenwasserstoff (unten).

Bereits 1844 hatte CHARLES GOODYEAR das kurz zuvor von ihm entwickelte Verfahren der Vulkanisation von Naturkautschuk zum Patent angemeldet. Er hatte festgestellt, dass die Reaktion von Schwefel und Naturkautschuk in Gegenwart von Bleicarbonat einen gänzlich neuartigen Werkstoff hervorbringt. Dieser neuartige Werkstoff zeigt sowohl eine verbesserte Temperaturstabilität als reiner Naturkautschuk als auch eine deutlich gesteigerte Resistenz gegenüber Ölen und Terpentin.⁴⁰ Hierzu ist in Schema 2.2 die Vulkanisation von Naturkautschuk zu heute handelsüblichem Gummi dargestellt.



Schema 2.2: Vulkanisation von Naturkautschuk (1,4-*cis*-Polyisopren) mit Schwefel zu hoch vernetztem Gummi mit zahlreichen Schwefelbrücken zur Vernetzung zwischen den flexiblen Polymerketten.

Seitdem wurde das Verfahren stets verfeinert und optimiert, wodurch die Produktpalette stetig erweitert werden konnte. Heutzutage sind alle Gummiprodukte wie Autoreifen, viele Förderbänder, Gummibänder und auch zahlreiche Handschuhe entfernt auf das von GOODYEAR entwickelte Verfahren zurückzuführen.

Durch eine nachträgliche Vernetzung von Polymeren lassen sich deren mechanische Stabilität und Festigkeit deutlich erhöhen und gleichzeitig die Löslichkeit drastisch reduzieren. LIU, LI und YAN haben 2003 Fasern auf Nanometerskala aus Diblockcopolymeren, bestehend aus Polystyrol und Polyisopren, hergestellt. Hierbei haben sie durch Variation der Stoffmenge von Dischwefeldichlorid verschiedene Vernetzungsdichten erzeugen können. Dies zeigt unter anderem, dass eine nachträgliche Vernetzung der Polyisoprensegmente miteinander auch an Fasern möglich ist. Das von LIU, LI und YAN angewandte System lässt jedoch vorerst keine selektive Vernetzung der 1,2-Polyisopren oder 3,4-Polyisopren-Strukturen zu, sondern vernetzt auch die lineare 1,4-Polyisopren-Struktur.⁴¹ Durch den Einsatz eines derartigen Blockcopolymers mit anschließender Vernetzung wäre es möglich, eine stabile, unlösliche und nicht schmelzbare Schicht auf einen entsprechenden Werkstoff aufzubringen. Auf mikroskopischer Ebene könnte durch den Einsatz eines entsprechenden Blockcopolymers ein System aus teilvernetzten Domänen geschaffen werden. Dadurch wäre eine Schlagzähmodifikation oder ein teilelastisches Verhalten unterschiedlichster Werkstoffe möglich.

Um eine definierte Funktionalisierung eines Polymers wie zum Beispiel Polyisopren zu erreichen, ist es wichtig, die Details des Reaktionsverlaufes einer Polymerisation zu kennen. Ein undefinierter Aufbau des Polymers kann ansonsten einen Abbau des Polymers wie bei der zuvor beschriebenen Umsetzung mit Sauerstoff oder Ozon zur Folge haben, oder auch eine Überfunktionalisierung wie im Falle der Vernetzung mit Schwefel bei LIU, LI und YAN geschehen. Bei der Synthese von Polyisopren besteht die Möglichkeit, gezielt das Verhältnis der unterschiedlichen Verknüpfungsanteile und damit der potentiellen Funktionalisierungspositionen zu beeinflussen.

Isopren gehört neben einigen anderen Monomeren zu den wichtigsten Grundstoffen der Makromolekularen Chemie. Die farblose und stark riechende Flüssigkeit wurde 1860 erstmals von BOUCHARDAT aus Naturkautschuk isoliert.^{35, 42} Es konnte jedoch erst Mitte der fünfziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts erfolgreich ein synthetisches Pendant des Naturkautschuks hergestellt werden. Hierzu wurde die von KARL ZIEGLER entwickelten Übergangsmetallkatalyse verwendet.³⁵ Seitdem haben sich ganze Industriezweige um den Grundstoff Isopren und dessen Polymere gebildet, wobei etwa 95 % des gesamten Isoprens in die Synthese von 1,4-*cis*-Polyisopren fließen.³³

Die Herstellung von Polyisopren kann auf verschiedene Weise erfolgen. Auf Grund der C-C-Doppelbindung im Monomer ist es möglich, mit Hilfe von Ziegler-Natta-Katalysatoren Isopren zu polymerisieren. Weiterhin kann die kationische sowie die anionische Polymerisation verwendet werden. Im Rahmen dieser Arbeit sollen besonders die Möglichkeiten der Kontrolle der anionischen Polymerisation von Isopren eine zentrale Rolle einnehmen, weshalb diese eingehend erläutert werden.

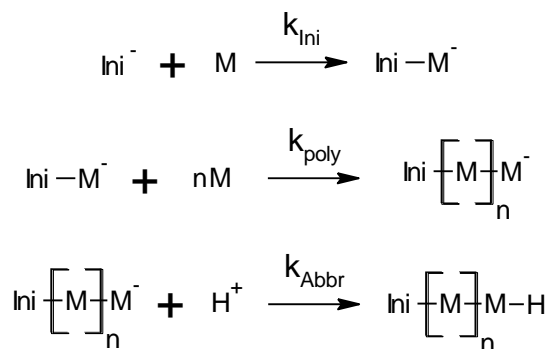
2.2. Anionische Polymerisation von Isopren

*„Polymeric molecules are born in an initiation process, they grow by a propagation process, and finally they die in a termination process... An interesting situation arises when a polymerization process does not involve a termination step. The polymeric molecules then live for an indefinite period of time, and such a system should be profitable in many investigations.“*⁴³

Mit diesen Worten beschrieb sein Entdecker SZWARC 1952 die anionische Polymerisation erstmals. Durch sein Experiment zur Übertragung eines einzelnen Elektrons auf ein Styrolmolekül in Tetrahydrofuran sollte ursprünglich eine weitere Möglichkeit zur radikalischen Polymerisation von Styrol untersucht werden. Hierbei zeigte sich jedoch schnell, dass sich sofort eine intensive Rotfärbung der Lösung einstellte und es zur Bildung eines Styroldimers mit zwei negativen Ladungen kam. Dieses unterlag auf Grund der Coulomb-Abstoßung nicht den klassischen Abbruchmechanismen wie sie für eine radikalische Polymerisation bekannt waren. Stattdessen war dieses in der Lage als „lebendes Polymer“ weiterhin reaktiv fortzubestehen.⁴⁴⁻⁴⁶

Klassische Kettenwachstumsreaktionen im Stile einer radikalischen Polymerisation unterliegen drei kinetischen Schritten: Initiierung (Start), Propagation (Wachstum) und Terminierung (Abbruch). Diese drei Schritte stehen bei einer radikalischen Polymerisation in direktem Zusammenhang. Hierbei kann es zu Rekombination zwischen zwei Radikalen, Disproportionierung zweier Radikalkettenenden und Übertragungen von Radikalen kommen. Insbesondere durch die Rekombination und die Eliminierung von Radikalkettenenden unterliegt die radikalische Polymerisation ständigen Abbruchreaktionen. Diese sorgen dafür, dass jeweils nur eine bestimmte Menge tatsächlich reaktiver Kettenenden vorhanden ist. Sie ist immer kleiner als die tatsächlich eingesetzte Initiatormenge.⁴⁵⁻⁴⁸

Da bei der anionischen Polymerisation die reaktiven Spezies aus negativ geladenen Kettenenden bestehen und sich diese auf Grund der Coulomb-Wechselwirkung gegenseitig abstoßen, kommt es zu keiner Rekombination von Kettenenden.^{44, 46} Durch die Zusammenlagerung mehrerer Kettenenden und deren Gegenionen kann es zur Ausbildung von Assoziaten kommen, wobei die Reaktivität mit steigendem Assoziationsgrad abnimmt.⁴⁹ In Schema 2.3 sind die einzelnen Schritte, Initiierung, Propagation und Abbruch einer anionischen Polymerisation gezeigt.



Schema 2.3: Einzelreaktionen mit Geschwindigkeitskonstante k_x (mit $x = \text{Ini}; \text{Poly}; \text{Abbr}$) der drei Schritte einer anionischen Polymerisation. Oben: Initiierung der anionischen Polymerisation durch einen monofunktionalen Initiator (Ini^-) an Monomer M ; Mitte: Propagation der anionischen Polymerisation; Unten: Abbruch der anionischen Polymerisation durch Übertragung eines Protons auf das lebende Kettenende.

Die Stöchiometrie der Reaktion ist sehr einfach. Da bei monofunktionalen Initiatoren jedes Initiatormolekül in der Lage ist, nur eine Kettenwachstumsreaktion zu starten, erlaubt dies eine sehr genaue Kontrolle der mittleren Kettenlänge.

Zur Initiierung einer lebenden anionischen Polymerisation werden häufig Lithiumorganyle wie *n*- oder *s*-Butyllithium, vereinzelt auch *t*-Butyllithium, verwendet. Sie bieten den Vorteil, dass sie monofunktional und in den meisten Lösungsmitteln gut löslich sind. Die Stabilität lithiumbasierter Initiatoren, besonders der drei genannten, ist allerdings gerade in einem der am häufigsten verwendeten Lösungsmitteln, dem Tetrahydrofuran, zeitlich stark begrenzt.⁵⁰ Durch Zusätze wie Lithiumchlorid oder Lithiumphenolat kann dessen Lebensdauer jedoch auch bei moderaten Temperaturen bis circa 0°C signifikant verlängert werden. In Abbildung 2.4 ist die Desaktivierung von *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran bei 0°C ohne und mit Lithiumphenolat gezeigt.⁵¹

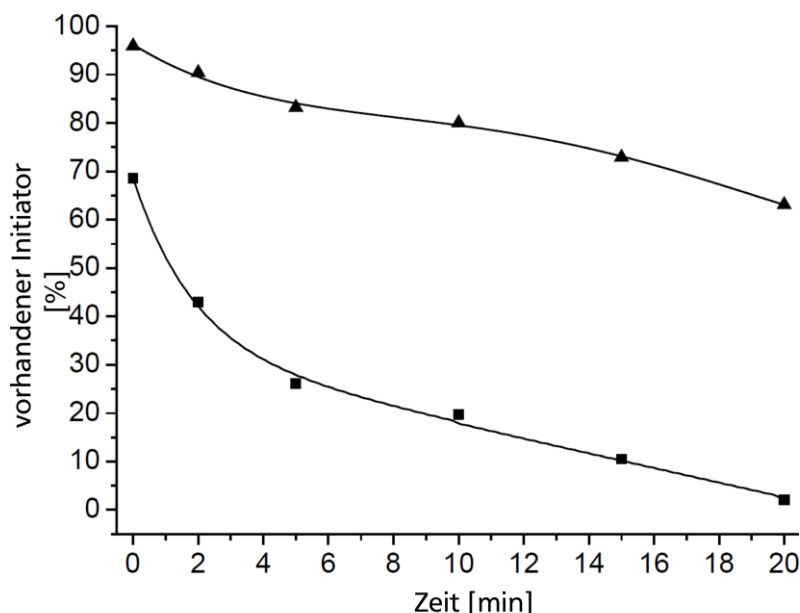


Abbildung 2.4: Abhängigkeit des noch vorhandenen Initiators *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran bei 0°C im Verlauf der Zeit: ▲ mit Lithiumphenolat; ■ ohne Lithiumphenolat.⁵¹

Weiterhin wird durch geeignete Wahl der Monomere die Möglichkeit für eine Eliminierungsreaktion und Übertragung des anionischen Kettenendes, analog zur Übertragungsreaktion einer radikalischen Polymerisation, ebenfalls unterbunden. Somit können keine Abbruchreaktionen stattfinden. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, reaktive Kettenenden zu erhalten, die auch über die Dauer der Polymerisation hinaus noch reaktiv bleiben. Wenn man einem solchen „lebenden Polymer“ erneut Monomer zugibt, wird die Polymerisation so lange fortgesetzt wie freies Monomer vorhanden ist. Die Molekulargewichtsverteilung eines durch die anionische Polymerisation hergestellten Polymers ist wegen der fehlenden Abbruchreaktionen meist deutlich enger verteilt als diejenige von Polymeren, die aus anderen Polymerisationsmethoden resultieren und liegt nahe eins.⁴⁸ In Abbildung 2.5 sind die Molekulargewichtsverteilungen zweier Polystyrolproben gezeigt. Die grüne Kurve zeigt die Verteilung eines radikalisch hergestellten Polystyrols, die orangene die eines anionisch hergestellten.

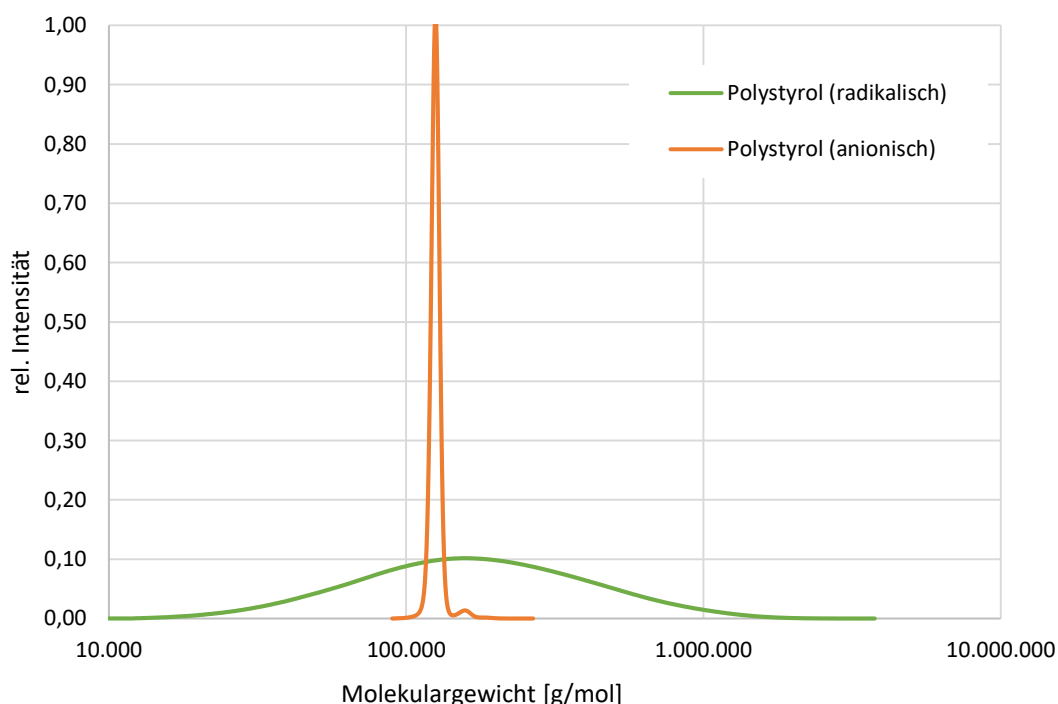


Abbildung 2.5: Molekulargewichtsverteilung von grün: kommerzielle Polystyrolprobe (radikalisch); orange: eigens synthetisierte Polystyrolprobe (anionisch).*

Um eine enge Molekulargewichtsverteilung zu erhalten, ist es neben dem gleichmäßigen Wachstum der Polymerketten wichtig, dass die Startreaktion deutlich schneller verläuft als die eigentliche Polymerisation ($k_{\text{Ini}} > k_{\text{poly}}$). Dadurch wird gewährleistet, dass im Mittel alle Kettenenden dieselbe Reaktionszeit zur Verfügung haben und somit die gleiche Anzahl Monomereinheiten addiert werden. Zusätzlich ist ein schnelles Gleichgewicht zwischen den einzelnen Ionenpaaren (aggregiert, kontakt, Solvat-getrennt) wichtig, da es sich bei den aggregierten und Kontaktionenpaaren um sehr reaktionsträge, sogenannte „schlafende“ Ionen handelt. Hingegen weisen Solvat-getrennte oder gar freie Ionen eine deutlich höhere Reaktivität auf.^{46, 48, 52} Bei aggregierten Ionenpaaren ist die Wachstumsgeschwindigkeit sehr stark eingeschränkt, da der Zugang von freiem Monomer auf Grund des hohen sterischen Anspruchs sehr stark gehindert ist.⁴⁸

* Messung im Rahmen der Vorbereitung der vorliegenden Arbeit.

Unter einem Kotaktionenpaar versteht man die noch immer enge Zusammenlagerung von in der Regel einem oder wenigen positiv und negativ geladenen Ionen. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist weiterhin stark eingeschränkt, da die Diffusion des freien, in der Lösung vorliegenden Monomers zum reaktiven Kettenende durch die enge Zusammenlagerung der Ionen gehemmt ist.⁴⁸

Solvat-getrennte Ionenpaare befinden sich noch immer in gegenseitiger Nähe zueinander und spüren die elektrostatischen Kräfte des jeweiligen Partners. Hierbei kann sich freies Monomer relativ gut dem reaktiven Kettenende nähern.⁴⁸ Diese Annäherung ist am besten, wenn das reaktive Kettenende als freies Ion vorliegt. Dieses ist sehr reaktionsfreudig und sehr gut zugänglich.

Die Wachstumsgeschwindigkeit der Polymerisation hängt stark vom Bestreben des lebenden Kettenendes ab, ein weiteres Monomermolekül am Kettenende anzubinden. Somit ist die Reaktivität des Kettenendes einer der wichtigsten Faktoren für die Geschwindigkeit der Reaktion. Je stärker das Kettenende und das Gegenion assoziiert sind, desto reaktionsträger ist das zugehörige anionische Kettenende. Da in polaren Lösungsmitteln Kation und Anion besser solvatisiert vorliegen, ist die Reaktionsgeschwindigkeit hier deutlich höher. In unpolaren Lösungsmitteln liegt das Gleichgewicht noch weiter auf der Seite der aggregierten und Kontaktionenpaare, weshalb die Wachstumsgeschwindigkeit der anionischen Polymerisation deutlich langsamer verläuft. Hierzu ist eine grafische Darstellung des genannten Gleichgewichts der verschiedenen Ionenspezies in Abbildung 2.6 in der FUOSS-WINSTEIN-Darstellung für polare Lösungsmittel gezeigt.

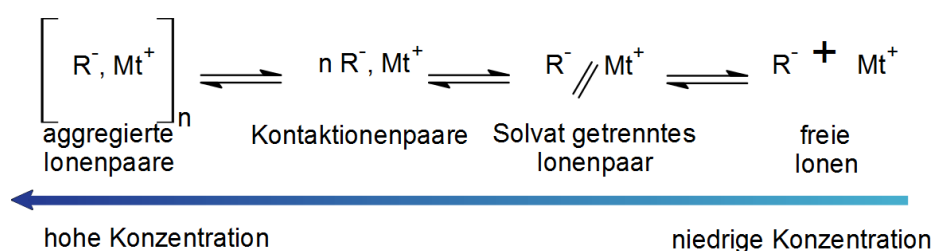
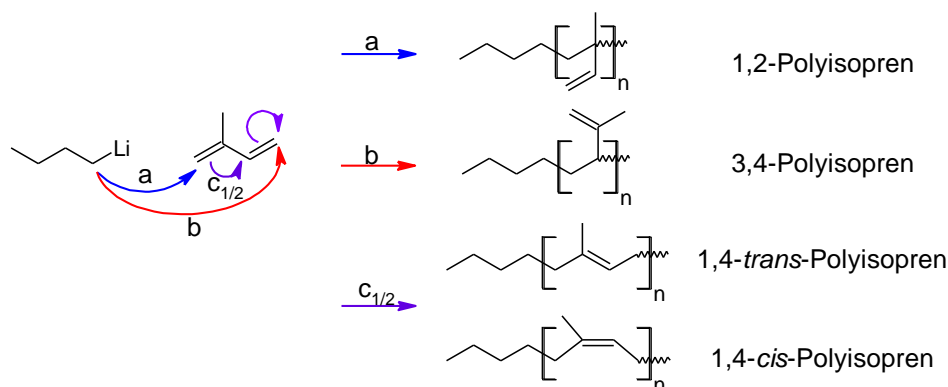


Abbildung 2.6: FUOSS-WINSTEIN-Darstellung für Ionenpaare in polarem Lösungsmittel (Mt^+ = Metallion, R^- = Alkylanion).⁵²⁻⁵⁵

Die anionische Polymerisation von Isopren bzw. von Dien-Monomeren weist eine Besonderheit auf. Bei diesen handelt es sich um Monomere mit mehreren möglichen Reaktionspfaden. Dadurch können Polymere mit unterschiedlicher Stereochemie hergestellt werden. Im Falle des Isoprens können vier unterschiedliche Strukturisomere erhalten werden. Je nach Reaktionsbedingungen kann einer oder mehrere dieser Reaktionspfade schneller oder langsamer verlaufen, wodurch Einfluss auf das Reaktionsprodukt genommen werden kann. In Schema 2.4 sind die verschiedenen Reaktionspfade der anionischen Polymerisation von Isopren zu den entsprechenden Produkten dargestellt. Im folgenden Abschnitt wird zudem näher auf die unterschiedlichen Möglichkeiten der Beeinflussung der Reaktion eingegangen.



Schema 2.4: Mögliche nucleophile Angriffe/Initiierungspfade von *n*-Butyllithium auf Isopren zu entsprechend verknüpften Polymerprodukten. a: Polymerisation über C1 und C2; b: Polymerisation über C4 und C3; c_{1,2}: Polymerisation über C1 und C4 durch Umlagerung der Doppelbindungen entlang des Moleküls zu *trans*- oder *cis*-1,4-Polyisopren.

Erste hochauflösende NMR-spektroskopische Untersuchungen der Mikrostruktur von Polyisopren wurden bereits 1962 von CHEN durchgeführt.⁵⁶ Die Zuordnung der in Abbildung 2.8 gezeigten Signale erfolgt anhand zahlreicher Literaturstellen entsprechend der in Abbildung 2.7 gezeigten Protonenpositionen im Molekül mit Chloroform-d als Referenzlösungsmittel.⁵⁶⁻⁶³

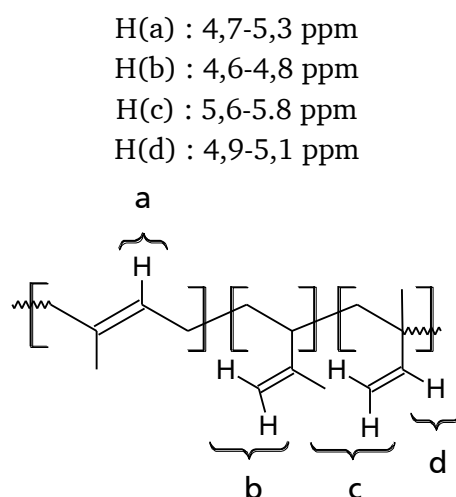


Abbildung 2.7: Zuordnung der charakteristischen ¹H-NMR-spektroskopischen Signale der drei Strukturbilder des Polyisoprens.

In Abbildung 2.8 sind drei ¹H-NMR-Spektren verschieden verknüpfter Polyisoprene sowie von in der Natur vorkommendem Naturkautschuk gezeigt. Das Spektrum oben zeigt natürlich vorkommenden Kautschuk, in der Mitte das eines Polyisoprens mit hohem 1,4-verknüpftem Anteil und darunter das eines mit hohem 1,2- bzw. 3,4-verknüpftem Anteil.

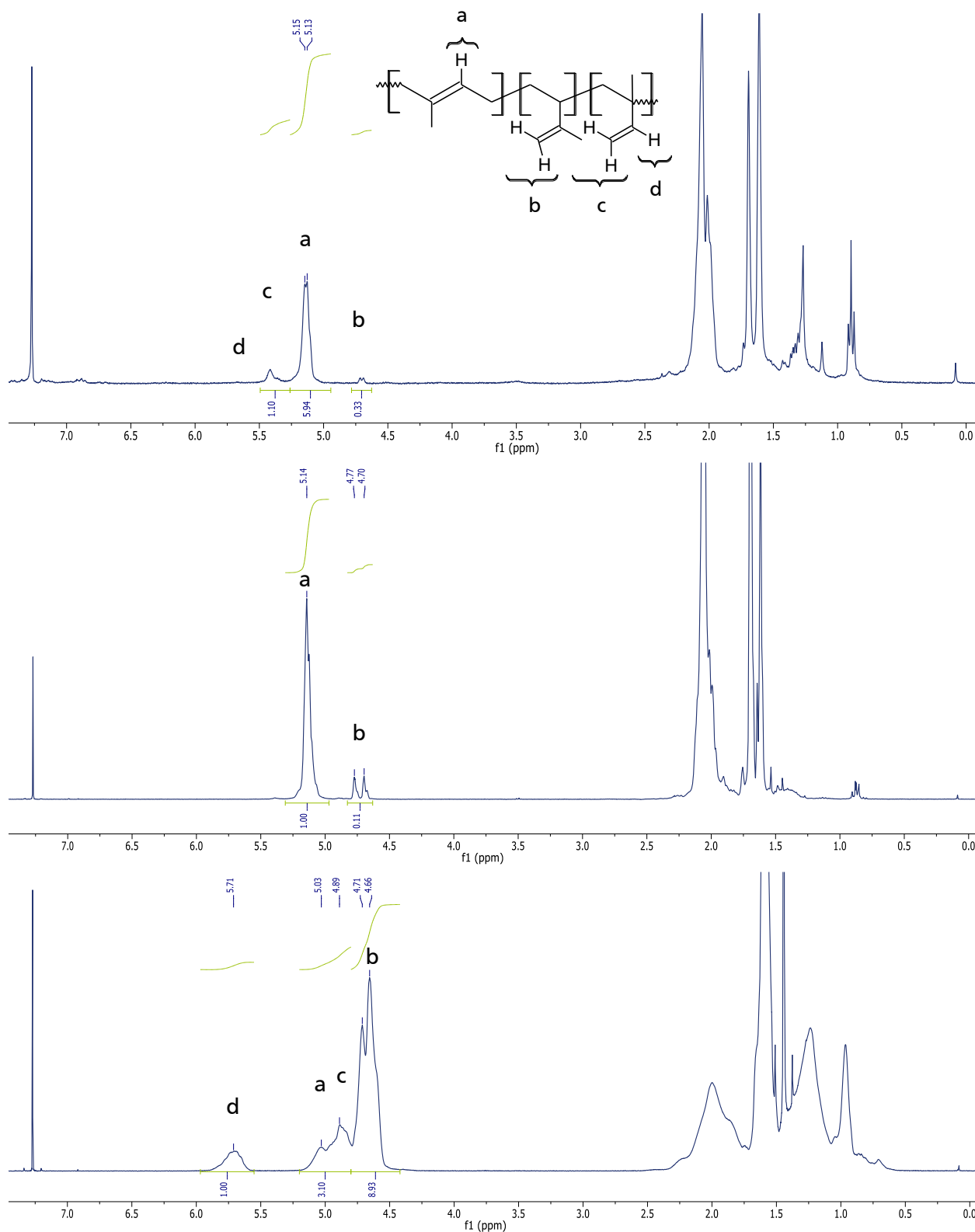


Abbildung 2.8: Oben: ^1H -NMR-Spektrum von Naturkautschuk; Mitte: ^1H -NMR-Spektrum eines hauptsächlich linearen, 1,4-verknüpften Polyisoprens; Unten: ^1H -NMR-Spektrum eines verzweigten, stark 1,2/3,4-verknüpften Polyisoprens; die Signale der CH_2 -Protonen der Hauptkette liegen im Bereich von 2 ppm; Lösungsmittel Chloroform-d.

In den nächsten Abschnitten werden wegen des wichtigen Bezugs zur vorliegenden Arbeit verschiedene Möglichkeiten der Einflussnahme erläutert. Im Einzelnen werden Veränderungen der Temperatur, Gegenion- bzw. Fremdsalzzugabe, des Initiatorsystems und der Zusammensetzung des Lösungsmittels

auf den Verlauf der anionischen Polymerisation von Isopren betrachtet. Im Speziellen wird auf das gebildete Verknüpfungsmuster im entstehenden Polymer eingegangen.

Verschiedene Einflüsse auf die anionische Polymerisation von Isopren

Das dem anionischen Kettenende zugehörige Gegenion bei der anionischen Polymerisation von Isopren beeinflusst die Kinetik der Reaktion und damit das gebildete Verknüpfungsmuster. Insbesondere die Größe des Kations (Lithium ($\sim 76\text{pm}$) < Natrium ($\sim 102\text{pm}$) < Kalium ($\sim 138\text{pm}$)) spielt dabei eine wichtige Rolle, da sie die sterische Abschirmung des Kettenendes bestimmt.^{31, 35, 64} In Abbildung 2.9 sind die drei genannten Metallionen maßstabsgetreu im Vergleich zueinander gezeigt.

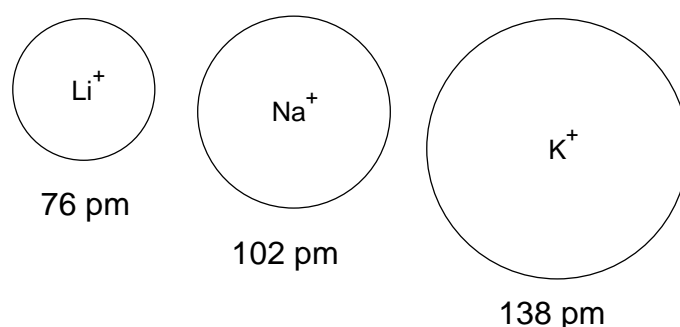


Abbildung 2.9: Ionenradien der Alkalimetallionen Lithium⁺, Natrium⁺ und Kalium⁺.³¹

Lithiumorganische Initiatoren sind am besten für die anionische Polymerisation von Isopren geeignet. Diese sind meist sowohl in polaren Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran oder Diethylether als auch in unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan oder Toluol ausreichend löslich. Eine gute Löslichkeit und vollständige Dissoziation des Initiators ist eine der Grundvoraussetzungen einer kontrollierten anionischen Polymerisation.

Es hat sich gezeigt, dass durch die Verwendung von lithiumorganischen Verbindungen Polymere mit einem 1,4-*cis*-Anteil von > 90% in unpolaren Lösungsmitteln sehr leicht zugänglich sind.⁶⁵ Diese zeigen nahezu dieselben Eigenschaften wie natürlich vorkommendes Polyisopren. ESSEL stellte 1972 Untersuchungen hierzu an und konnte zeigen, dass durch die Verwendung größerer Gegenionen der Anteil an 1,4-verknüpftem Polyisopren selbst in einem polaren Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran auf 42 % ansteigt.⁶⁶ Demnach gilt: je größer das eingesetzte Kation bei der Polymerisation von Isopren ist, desto höher ist der erhaltene Anteil 1,4-verknüpften Polyisoprens. Umgekehrt zeigt die Verwendung von kleinen Kationen ein verstärktes Auftreten von 3,4-verknüpftem Polyisopren. Tabelle 2-1 zeigt hierzu den Einfluss des Gegenions auf die anionische Polymerisation von Isopren in Tetrahydrofuran.

Tabelle 2-1: Einfluss des Gegenions auf die anionische Polymerisation von Isopren in Tetrahydrofuran.

Kation	Anteil im Polyisopren [%]		
	1,4-verknüpft	1,2-verknüpft	3,4-verknüpft
Li ⁺	7	17	76
Na ⁺	10	12	78
K ⁺	38	12	52
Cs ⁺	42	21	37

Einfluss des Lösungsmittels auf die anionische Polymerisation von Isopren

HESTERWERTH und BANDERMANN konnten zeigen, dass für die Mikrostruktur eines synthetisierten Polyisoprens nicht das Verhältnis von Initiator zu Lösungsmittel $c(\text{BuLi})/c(\text{THF})$ ausschlaggebend ist. Vielmehr ist das Bestreben des Lösungsmittels, die beteiligten Ionen zu solvatisieren, ein weiterer entscheidender Faktor,⁶⁷ ähnlich wie es bei Polybutadien der Fall ist.⁶⁸ Polare Lösungsmittelmoleküle sind hierbei besser als unpolare Lösungsmittelmoleküle in der Lage, Ionen zu solvatisieren. Darüber hinaus wurde schon 1957 von TOBOLSKY und MORITA erkannt, dass die Struktur eines durch anionische Polymerisation hergestellten Polyisoprens stark vom ionischen Charakter des wachsenden Kettenendes abhängt. Ihre Ergebnisse zeigen, dass sich bei einem Kettenende mit starkem Ionenpaarcharakter ein deutlich höherer Anteil 1,4-Polyisopren finden lässt als bei einem Kettenende, das eher einen freien anionischen Charakter besitzt.⁶⁹⁻⁷¹ Durch die Wahl des Lösungsmittels wird so ein starker Einfluss auf die Reaktivität des lebenden Kettenendes einer anionischen Polymerisation genommen und damit auf das gebildete Verknüpfungsmuster im Polymer.

Tabelle 2-2: Einfluss des Lösungsmittels auf die anionische Homopolymerisation von Isopren mit *n*-Butyllithium als Initiator.

Lösungsmittel	Anteil im Polyisopren [%]			
	1,4- <i>cis</i> - verknüpft	1,4- <i>trans</i> - verknüpft	1,2- verknüpft	3,4- verknüpft
<i>n</i> -Heptan	93	-	-	7
Cyclohexan	94	-	-	6
Toluol	91	-	-	9
Diethylether	-	49	4	47
Tetrahydrofuran	-	30	16	54

Wie in Tabelle 2-2 gezeigt, wird in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Heptan oder Cyclohexan bevorzugt das linearverknüpfte 1,4-*cis*-Polyisopren gebildet. Hingegen überwiegt in polaren Lösungsmitteln wie Diethylether oder Tetrahydrofuran das verzweigte 3,4-Polyisopren. BYWATER und WORSFOLD haben ebenfalls herausgefunden, dass die Wachstumsgeschwindigkeit eines Polyisoprenkettenendes stark vom FUOSS-WINSTEIN-Gleichgewicht für Ionenpaare abhängt.^{52, 72, 73}

Einfluss des Initiators auf die anionische Polymerisation von Isopren

Arbeiten von HSIEH konnten belegen, dass *s*-Butyllithium deutlich effizienter die anionische Polymerisation von Isopren initiiert als *n*-Butyllithium.⁷⁴ Diese Arbeiten konnten von GUYOT und VIALLE noch erweitert werden, die auch den Einfluss von *t*-Butyllithium auf die Initiierung der anionischen Polymerisation von Isopren berücksichtigten. Sie zeigten, dass die Initiierung bei moderaten Temperaturen ($T < 50^\circ\text{C}$) mit *n*-Butyllithium deutlich langsamer erfolgte als mit *s*-Butyllithium oder *t*-Butyllithium wie in Abbildung 2.10 gezeigt.⁷⁵

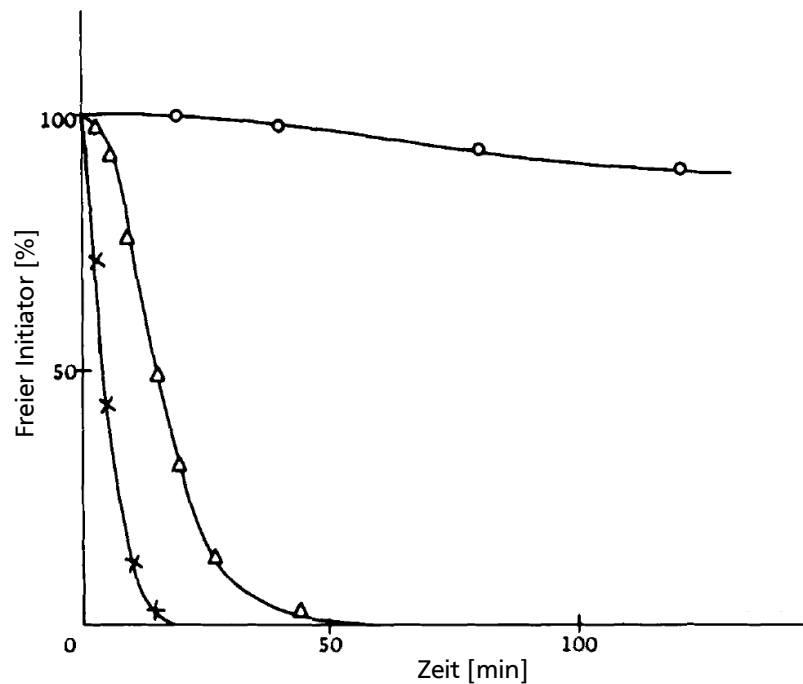


Abbildung 2.10: Aufgetragen ist der Rest freier Butyllithiumspezies (○: *n*-Butyllithium; X: *s*-Butyllithium; Δ: *t*-Butyllithium) der Initiierung der anionischen Polymerisation von Isopren bei 25°C gegen die Zeit.⁷⁵

Weiterhin haben SCHUÉ, BYWATER und WORSFOLD zeigen können, dass die Wahl des initiierenden Anions nur einen mäßigen Einfluss auf das Verknüpfungsmuster des gebildeten Polyisoprens besitzt. Hierzu haben die Autoren verschiedene Initiatoren in unpolaren Lösungsmitteln untersucht und die Ergebnisse miteinander verglichen.^{60, 76} Die von MORTON und BYWATER gezeigten Ergebnisse zur Wachstumsreaktion der anionischen Polymerisation von Isopren in Cyclohexan konnten durch GUYOT bestätigt und erweitert werden. Alle Autoren konnten nachweisen, dass die Wachstumsgeschwindigkeit der Reaktion nach der Initiierung unabhängig vom gewählten Initiatorsystem ist, solange das Gegenion (Kation) nicht ausgetauscht wird.⁷⁶⁻⁷⁸ Eine Auswahl der Ergebnisse ist in Tabelle 2-3 dargestellt.

Tabelle 2-3: Einfluss des Initiators auf die Mikrostruktur anionisch polymerisierter Isoprene in unpolarem Lösungsmittel mit verschiedenen Butyllithiumspezies als Initiator.

Initiator	Lösungsmittel	Anteil im Polyisopren [%]			
		1,4- <i>cis</i> - verknüpft	1,4- <i>trans</i> - verknüpft	1,2- verknüpft	3,4- verknüpft
<i>n</i> -Butyllithium	Cyclohexan ⁷⁶	80	15	-	5
<i>s</i> -Butyllithium	Benzol ⁶⁰	71	23	-	6
<i>t</i> -Butyllithium	Benzol ⁶⁰	80	14	-	6

Aus Abbildung 2.10 und Tabelle 2-3 ist zu entnehmen, dass zwar die Geschwindigkeit der Initiierung stark vom gewählten Initiator abhängt, das Verknüpfungsmuster im erhaltenen Polymer hingegen nur geringfügig. Da mit steigender Kettenlänge die Abweichung der Molekülstruktur, die durch die unterschiedlichen Initiatoren vorliegt, im Verhältnis zum Gesamtmolekül immer kleiner wird, verringert sich auch deren Einfluss auf den Verlauf der Reaktion.

Einfluss von Fremdsalzen und anderen Hilfsstoffen auf die anionische Polymerisation von Isopren

Neben der Verlängerung der Lebensdauer Lithium-basierter Initiatoren in Tetrahydrofuran durch den Zusatz von Salzen und Hilfsstoffen können diese auch Einfluss auf die Reaktivität des anionischen Kettenendes nehmen. So konnten GUYOT und VIALLE zeigen, dass die Wachstumsrate der anionischen Polymerisation von Isopren stark von zugesetzten Fremdsalzen abhängt. Sie haben festgestellt, dass für ein System aus *n*-, *s*- oder *t*-Butyllithium, zusammen mit korrespondierenden Lithiumbutanolaten die höchste Reaktionsgeschwindigkeit bei völliger Abwesenheit aller Fremdsalze zu finden ist.⁷⁷ Dies ist verständlich und im Einklang mit dem zuvor von FUOSS und WEINSTEIN beschriebenen Gleichgewicht unterschiedlicher Ionenpaarspezies. Wie beschrieben, können diese durch den Zusatz von Fremdsalzen aus dem Bereich aggregierter Ionenpaare hin zu Kontaktionenpaare verschoben werden.^{52, 54, 55} In Abbildung 2.11 sind einige der Ergebnisse hierzu GUYOT und VIALLE dargestellt.⁷⁵

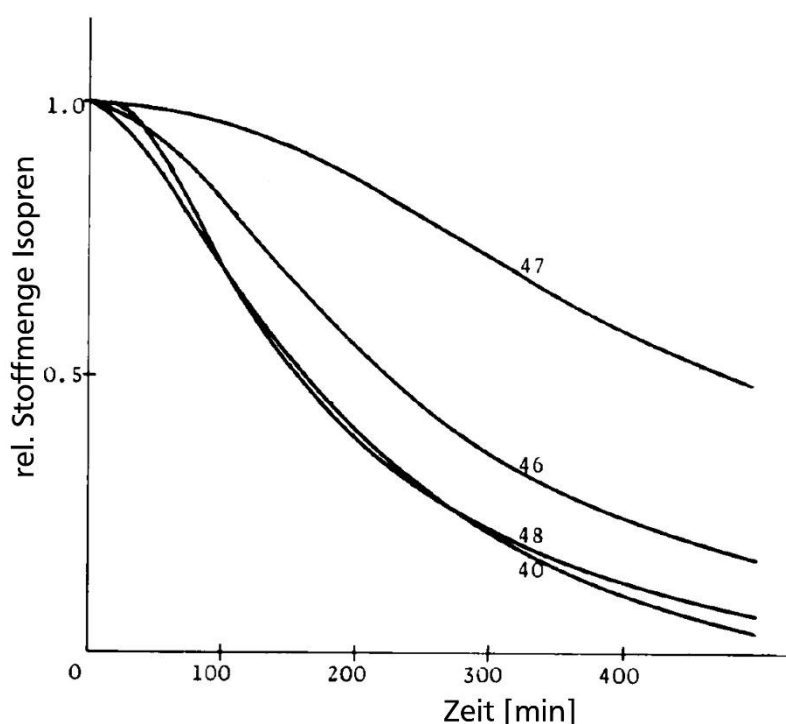


Abbildung 2.11: Aufgetragen ist die relative Menge des für die anionische Polymerisation verbrauchten Isoprens gegen die Zeit in Anwesenheit verschiedener Konzentrationen Lithium-*tert*-butanolat als Fremdsalz initiiert mit *t*-Butyllithium. 40: kein Lithiumbutanolat; 46: Verhältnis $1,09 = c(\text{Fremdsalz})/c(\text{Initiator})$; 47: Verhältnis $1,85 = c(\text{Fremdsalz})/c(\text{Initiator})$; 48: Verhältnis $0,68 = c(\text{Fremdsalz})/c(\text{Initiator})$.⁷⁷

Der Zusatz von Kronenethern oder Kryptanden wie zum Beispiel [18]Krone-6 für Kalium oder [2,2,2]Kryptand für Lithium bewirkten eine deutliche Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit. In Abbildung 2.12 sind die Strukturen der beiden genannten Kronenether dargestellt.

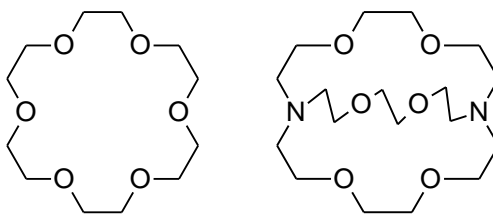


Abbildung 2.12: Struktur links Kronenether: [18]Krone-6; rechts Kryptand: [2,2,2]Kryptand.

Durch diese Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit verändert sich auch die Zusammensetzung des synthetisierten Polyisoprens, da die möglichen Reaktionspfade unterschiedlich stark beeinflusst werden. So erhält man für die anionische Polymerisation von Isopren mit *n*-Butyllithium in Benzol mit dem entsprechenden [2,2,2]Kryptanden bei 25°C nur einen Anteil von 20% 1,4-verknüpftem Polyisopren. Gleichzeitig liegt der Anteil von 3,4-verknüpftem Polyisopren bereits bei 54% und von 1,2-verknüpftem Polyisopren bei 26%, wie SENYEK 2008 zeigen konnte.³⁵

Einfluss der Temperatur auf den Verlauf der anionischen Polymerisation von Isopren

Insbesondere bei kleinen Kationen wie Lithium hat die Wahl der Temperatur, bei der die Polymerisation durchgeführt wird, einen mitunter starken Einfluss auf das Ergebnis der Zusammensetzung im Polymer. Die Geschwindigkeit der Polymerisation wird ähnlich stark von der Temperatur beeinflusst. Hierzu haben GUYOT und VIALLE untersucht, wie sich ein entsprechendes System aus Polyisoprenkettenenden mit unterschiedlichen Initiatoren bei verschiedenen Reaktionstemperaturen verhält.⁷⁷ Sie konnten zeigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur von 25°C auf 50°C und gleichem Initiator etwa verzehnfacht wird.

Da die Gleichgewichtsreaktion zwischen aggregierten, Kontakt- und Solvat-getrennten Ionenpaaren sowie freien Ionen temperaturabhängig ist, ist auch die Reaktivität des Systems und damit die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit entsprechend temperaturabhängig. Durch die Beeinflussung des FOUSS-WEINSTEIN-Gleichgewichts zu Gunsten bestimmter Ionenpaare lässt sich somit auch der Reaktionspfad und damit das Einbauverhältnis der unterschiedlichen Polyisoprenformen steuern.

Zusammenfassung der verschiedenen Steuerungsmechanismen der anionischen Polymerisation von Isopren

Wie beschrieben, kann auf die anionische Polymerisation von Isopren durch vielerlei unterschiedliche Arten mehr oder weniger stark Einfluss genommen werden. Dadurch ist es möglich, die Zusammensetzung des resultierenden Polymers hinsichtlich seines Verknüpfungsmusters stark zu beeinflussen.

Zunächst konnte insbesondere durch Arbeiten von ESSEL gezeigt werden, dass das Kation bei der anionischen Polymerisation von Isopren eine wichtige Rolle spielt. Dessen Assoziierbarkeit an das anionische Kettenende hat einen starken Einfluss auf die Reaktivität des Kettenendes und somit auf die möglichen Reaktionspfade. Die Größe des eingesetzten Kations bestimmt dabei die sterische Abschirmung und folglich die Reaktivität des anionischen Kettenendes.⁶⁶

Einen ebenfalls großen Einfluss auf die Reaktivität und damit auf das zu erwartende Reaktionsprodukt hat die Auswahl des Lösungsmittels. Hier konnten HESTERWERTH⁷⁹, TOBOLSKY⁶⁹ UND MORITA⁷⁰ Ergebnisse präsentieren, die zeigen, dass ein Kettenende der anionischen Polymerisation von Isopren dem FOUSS-WEINSTEIN-Gleichgewicht entsprechend reaktiver vorliegt, je weiter sich Kation und Anion voneinander entfernt befinden. Da sich in unpolaren Lösungsmitteln Anion und Kation sehr dicht beieinander

befinden, ist deren Reaktivität geringer als es bei Solvat-getrennten Ionenpaaren oder gar freien Ionen ist. Das Resultat ist die Bildung vornehmlich 1,4-verknüpften Polyisoprens in als unpolar geltenden Lösungsmitteln wie Cyclohexan oder Toluol. Hingegen wird in Tetrahydrofuran verstärkt 1,2- und 3,4-verknüpftes Polyisopren gebildet.⁷¹

Durch den Zusatz von Fremdsalzen lässt sich ebenfalls Einfluss auf die Gestalt des vorliegenden Ionenpaares und damit auf dessen Reaktivität nehmen. Hierzu konnten GUYOT und VIALLE festhalten, dass in Einklang mit den bisherigen Ergebnissen zur Abhängigkeit der Reaktivität des anionischen Kettenendes, entsprechend dem FOUSS-WEINSTEIN-Gleichgewicht für Ionenpaare, durch den Zusatz von Fremdsalzen diese stark herabgesetzt werden kann. Die Reaktivität bei vollkommener Abwesenheit von Fremdionen ist dementsprechend am höchsten.⁷⁷ Sie haben jedoch in erster Linie nur den Umsatz des freien Isoprens untersucht, nicht das gebildete Reaktionsprodukt hinsichtlich der gebildeten Verknüpfungsart. SENYKE konnte jedoch zeigen, dass durch eine Verringerung der Konzentration freier Kationen und dem Zusatz von Kronenethern zur anionischen Polymerisation von Isopren in Benzol der Anteil 1,4-verknüpften Polyisoprens von 70-80% auf 20% herabgesenkt werden kann.³⁵ Es ist also möglich, die Reaktivität sowohl durch den Zusatz von Ionen zu verringern als auch mit dem Zusatz komplexierender Kronenether und Kryptanden zu erhöhen. Somit kann ebenfalls Einfluss auf das Reaktionsprodukt genommen werden.

Auch eine Veränderung der Polymerisationstemperatur hat Einfluss auf die Reaktivität des Ionenpaares. Diese beschleunigt bei Erhöhung das Gleichgewicht zwischen weniger reaktiven und stärker reaktiven Spezies entsprechend dem FOUSS-WEINSTEIN-Gleichgewichts. Auch hier konnten GUYOT und VIALLE zeigen, dass bereits eine Veränderung der Temperatur von 25°C auf 50°C in Cyclohexan etwa eine Verzehnfachung der Reaktionsgeschwindigkeit herbeiführt.⁷⁷

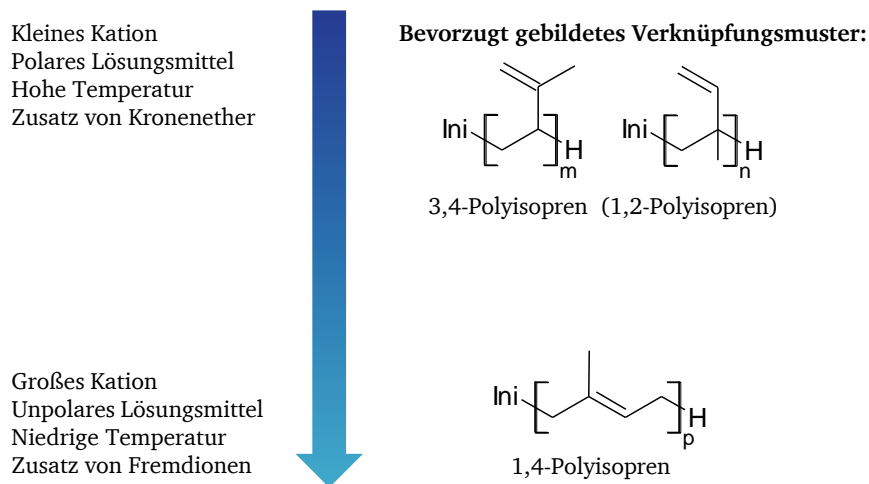


Abbildung 2.13: Zusammenfassung der verschiedenen Möglichkeiten der Einflussnahme auf die anionische Polymerisation von Isopren.

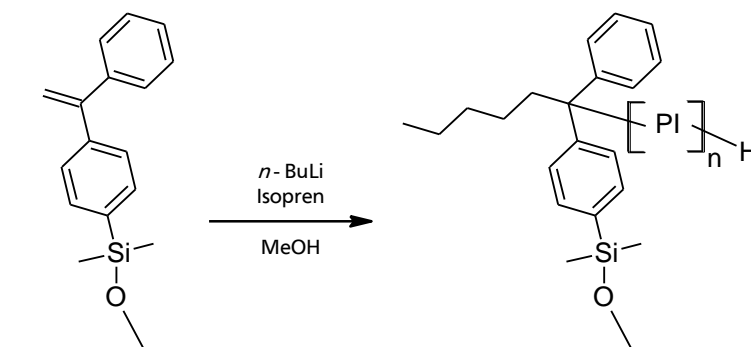
Je nachdem welches Verknüpfungsmuster das Ziel einer Synthese darstellt, müssen die Reaktionsparameter entsprechend angepasst werden. Einige Parameter zeigen dabei stärkeren Einfluss auf das Ergebnis als andere. Dennoch müssen alle möglichen Einflussgrößen bei der Reaktionsplanung bedacht werden.

2.3. Oberflächenfunktionalisierung

Die Oberfläche eines Werkstoffs ist unmittelbar für viele Produkteigenschaften verantwortlich. Ihre Beschaffenheit beeinflusst stärker die Hydrophilie, Kratzfestigkeit, Benetzbarkeit und Mischbarkeit als das darunterliegende Material. Aus diesem Grund ist hierbei insbesondere die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und dem sie umgebenden Medium von entscheidender Bedeutung. Durch die Modifizierung einer Oberfläche können gezielt diejenigen Eigenschaften beeinflusst werden, die zwischen verschiedenen Domänen oder unterschiedlichen Werkstoffen wirken. Für eine möglichst dauerhafte und stabile Modifizierung einer Oberfläche wurden bereits verschiedene Möglichkeiten zur Anbindung erläutert.

Um Moleküle, insbesondere Makromoleküle, an einer Oberfläche anzubinden, stehen synthetisch zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Die Verankerung von Polymeren auf Oberflächen wird entweder durch die so genannte *Grafting from* oder die so genannte *Grafting to*-Methode realisiert.^{80, 81}

Bei der *Grafting from*-Methode wird der Initiator einer Polymerisationsart an eine zu funktionalisierende Oberfläche angebunden und anschließend die Polymerisation von der Oberfläche gestartet. Ein Beispiel für eine entsprechende Anbindung einer initiierbaren funktionellen Gruppe ist in Schema 2.5 dargestellt. Hierbei eignen sich besonders lebende oder kontrollierte Polymerisationsarten wie die gezeigte anionische Polymerisation oder die *Atom Transfer Radical Polymerization* (ATRP) bzw. die *reversible addition-fragmentation chain transfer* Polymerisation (RAFT). Ein Vorteil der anionischen Polymerisation gegenüber kontrolliert radikalischen Polymerisationsarten ist, dass keine Übertragungsreaktionen auf freies Monomer in der Lösung auftreten. Folglich bildet sich kein freies Polymer in der Lösung, welches nach der Reaktion abgetrennt werden muss. QUIRK hat Ende 2000 ein allgemein verfügbares System zur Verankerung von Polymeren auf Siliziumoberflächen auf der Grundlage von 1,1-Diphenylethylen für die anionische Polymerisation vorgestellt. Hierbei wird ein mit einer Ankergruppe versehenes 1,1-Diphenylethylen-Derivat zunächst kovalent auf einer Siliziumoberfläche fixiert und anschließend ein oberflächengebundenes Diphenylhexyl-Lithium-Derivat erzeugt. Von diesem ausgehend wird durch Monomerzugabe die anionische Polymerisation gestartet.⁸²



Schema 2.5: Funktionalisierung einer Glasoberfläche mit einer modifizierten Diphenylethylenspezies und anschließender anionischer Polymerisation von Isopren. Abbruch mit Methanol.⁸²

Ein Vorteil der *Grafting from*-Methode ist auch das Erreichen hoher Pfropfdichten. Statt des sterisch anspruchsvollen Polymerknäuels müssen nur die im Vergleich kleinen Monomermoleküle zum reaktiven Zentrum diffundieren, um mit dem reaktiven Kettenende reagieren zu können. Eine wachsende Kette wird stetig durch den wachsenden, sterischen Anspruch seiner Nachbarketten in seiner Wachstumsrichtung eingeschränkt. Allerdings zeigt sich, dass bei höheren Molekulargewichten die bereits längeren Polymerketten die Diffusion der Monomere zu den darunterliegenden, kürzeren

Polymerketten verhindern. Somit wird ein weiteres Wachsen dieser verdeckten Ketten erschwert. Die Polydispersität solcher, an der Oberfläche aufgewachsenen Polymere ist entsprechend groß im Vergleich zu frei in Lösung polymerisierten Polymeren des gleichen Systems. Abbildung 2.14 verdeutlicht wie bei hohen Pfropfdichten und größeren Polymerknäulen das Wachstum kürzerer Ketten stark gehemmt wird.

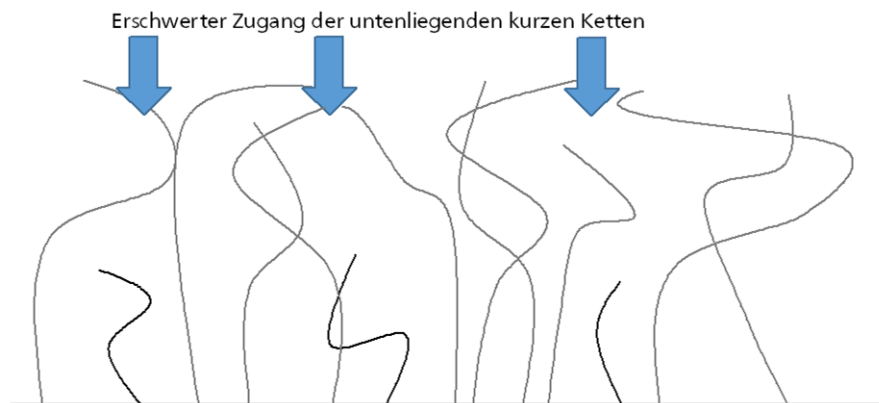


Abbildung 2.14: Erschwerter Monomerzugang zu den untenliegenden, kürzeren Kettenenden wegen des Raumbedarfs der längeren Ketten, deshalb bevorzugtes Wachstum der längeren, obenliegenden Kettenenden.

Im Gegensatz zur *Grafting from*-Methode wird bei der *Grafting to*-Methode das Polymer bereits fertig vorgelegt und mittels eines Linkers an der Oberfläche fixiert. Vorteil dieser Methode ist, dass die Kettenlänge und Breite der Molekulargewichtsverteilung bereits vor der Fixierung eingestellt werden können bzw. bekannt sind. Ein Polymer muss beim *Grafting to* jedoch zunächst Energie aufwenden, um das Polymerknäuel in eine ausreichend gestreckte Form zu bringen, um dann möglichst dicht nebeneinander auf der Oberfläche anzubinden. Durch ein geeignetes Lösungsmittel kann eine solche Streckung begünstigt werden. Meist sollen sterisch anspruchsvolle Moleküle an eine Oberfläche gelangen, um dort fixiert zu werden. Auf Grund ihres sterischen Anspruchs blockieren jedoch bereits angebundene Moleküle auch benachbarte Bindungspositionen, so dass oft nur geringere Pfropfdichten als mit der *Grafting from*-Methode erreicht werden.⁸⁰ Dies ist schematisch in Abbildung 2.15 dargestellt.

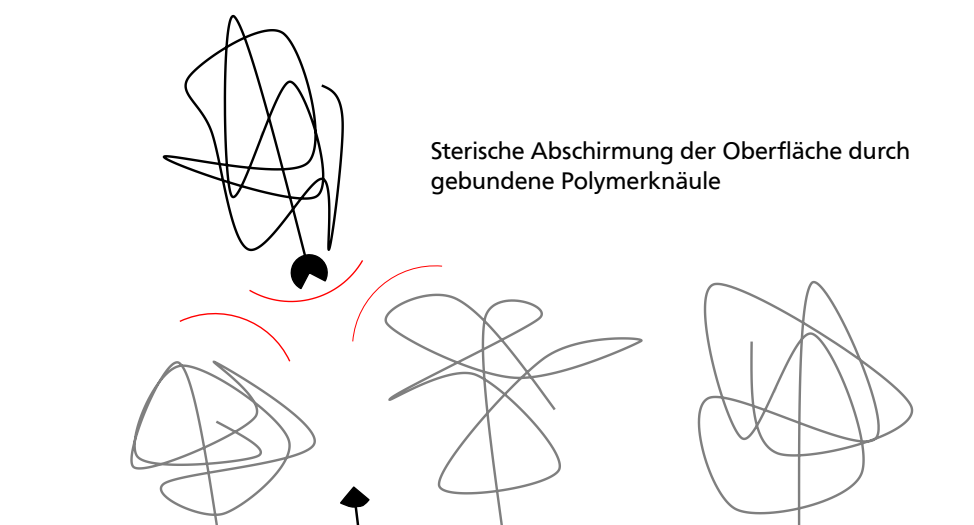
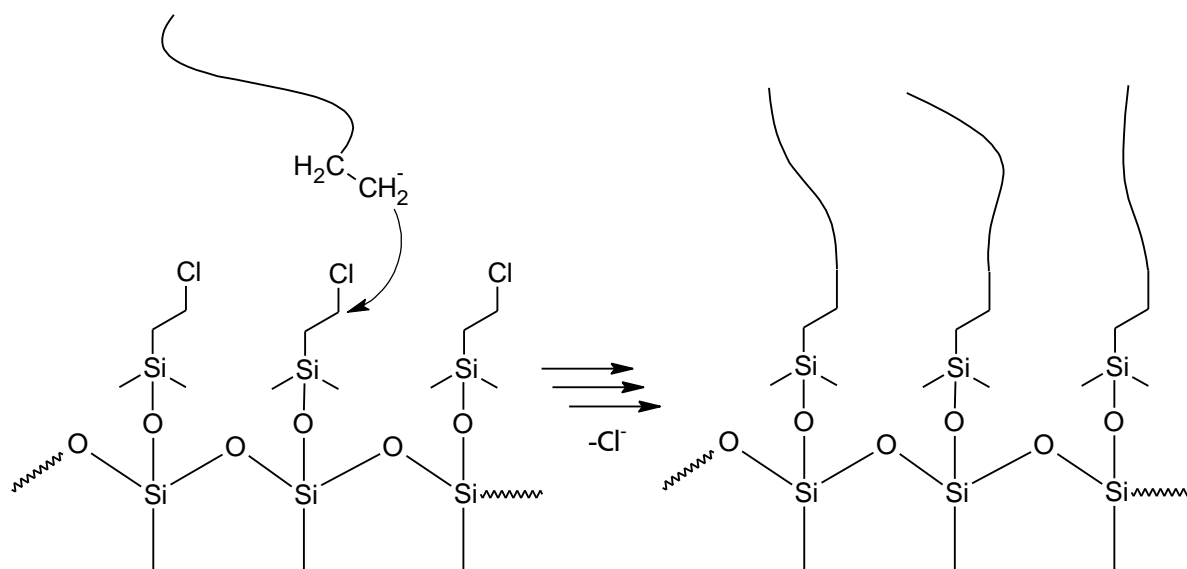


Abbildung 2.15: Erschwerter Polymerzugang zur Oberfläche wegen des Raumbedarfs der bereits vorhandenen Polymerknäule bei „*Grafting to*“.

Je nach Pfropfdichte und Lösungsmittel bzw. Affinität eines bereits angebundenen Polymers zum umgebenen Lösungsmittel liegen die Ketten an der zu funktionalisierenden Oberfläche als Knäuel, Pilz oder Stäbchen vor. Ihr Raumbedarf unterscheidet sich stark und der Zugang zur Oberfläche ist entsprechend stärker oder weniger stark eingeschränkt.^{80, 81}

In Schema 2.6 ist die Anbindung einer Polymerkette über eine zuvor fixierte verknüpfbare Funktionalität an einer Glasoberfläche dargestellt.⁸³ Diese wäre geeignet, um nucleophile Kettenenden und Polymere kovalent anzubinden.



Schema 2.6: *Grafting to* auf eine zuvor funktionalisierte Oberfläche durch nukleophile Substitution mit einem lebenden, anionischen Kettenende.

Den kommerziell erhältlichen Systemen zur Verbesserung der Haftung an Glasoberflächen liegen meist modifizierte Silanverbindungen zu Grunde, da diese häufig synthetisch relativ einfach zugänglich sind. Neben der Möglichkeit, eine Oberfläche mit entsprechenden kleinen Molekülen vorzubereiten, besteht ebenso die Möglichkeit, eine Polymerschicht an die zu funktionalisierende Oberfläche anzubinden. Hierfür müssen die Polymerketten mit reaktiven Silanen versehen werden, die dann eine kovalente Bindung zum Glassubstrat eingehen können. Um dieses Funktionalität aufzubauen, bedient sich die moderne Synthesechemie gerne der so genannten Hydrosilylierung.³⁹

Hydrosilylierung von 1,2- und 3,4-Polyisopren

Bereits 1946 wurde die erste Umsetzung eines Silans mit einer ungesättigten Kohlenstoffverbindung in Gegenwart einer Persäure von SOMMER beschrieben.⁸⁴ Ein wirklicher Durchbruch der Hydrosilylierungsreaktion gelang aber erst etwa zehn Jahre später mit der Entdeckung der katalytischen Wirkung der Hexachlorplatinsäure auf die beschriebene Umsetzung als SPEIER 1957 das nach ihm benannte Katalysatorsystem vorstellte. Auf seinen Arbeiten beruhen, neben zahlreichen anderen, auch die Entwicklungen durch KARSTEDT von 1973 zu dem nach ihm benannten Karstedt-Katalysator, der durch die Umsetzung von Hexachlorplatinsäure und Tetramethyldivinylsiloxan erhalten wird.⁸⁵

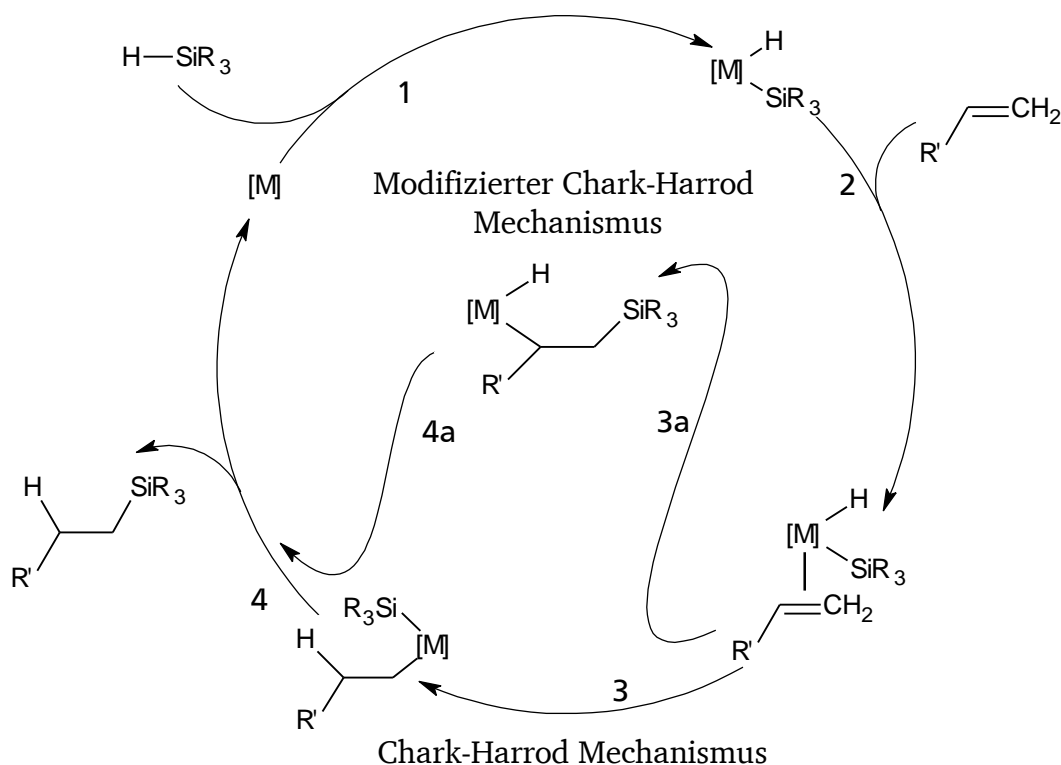
Die Hydrosilylierung von C-C-Doppelbindungen stellt ein vielseitiges Werkzeug für die chemische Synthese und Funktionalisierung von Polymeren dar. Bei geeigneten Bedingungen lässt sich durch die Umsetzung einer ungesättigten Kohlenstoffverbindung mit entsprechend substituierten Silanen in

Gegenwart einer metallorganischen Katalysatorspezies eine Kohlenstoff-Silizium-Verknüpfung in sehr guten Ausbeuten erzeugen. Diese zeichnet sich besonders durch ihre Stabilität und Widerstandsfähigkeit gegenüber einer Vielzahl chemischer und physikalischer Einflüsse aus. So lassen sich zudem durch die Wahl der Silansubstituenten gezielt Seitenketten und Funktionalisierungen an C-C-ungesättigten Kohlenstoffverbindungen anbinden.³⁹

Im Rahmen dieser Arbeit wurden wie im späteren Abschnitt 3.1 zur Synthesestrategie beschrieben, insbesondere vier Katalysatorsysteme verwendet, weshalb diese im Weiteren kurz behandelt werden:

- Platin auf Kohle (Pt(C))
- Platindioxid (PtO₂)
- Hexachloroplatinat (PtCl₆/Speier-Katalysator)
- Tetramethyldivinylsiloxan-Platin (Karstedt-Katalysator)

In Schema 2.7 ist der allgemeine Katalysezyklus der Hydrosilylierung nach CHARK und HARROD mit Übergangsmetallen an C-C-Doppelbindungen dargestellt.^{39, 86} Der modifizierte Chark-Harrod Mechanismus wurde einige Jahre später von SCHROEDER eingeführt, da die intermediäre Spezies der Alkyl-Metall-Silyl-Spezies nicht ausreichend nachgewiesen werden konnte.⁸⁷



Schema 2.7: Chark-Harrod Mechanismus und modifizierter Chark-Harrod Mechanismus der Hydrosilylierung von einfach-unsubstituierten Olefinen; M=Übergangsmetall (meist Platin).³⁹

- 1: Oxidative Addition des Metalls in die Silizium-Wasserstoff-Bindung unter Ausbildung eines Hydrido(silyl)metall(II)-Komplexes
- 2: Koordination der C-C-ungesättigten Verbindung an eine freie Koordinationsstelle des Metallkomplexes
- 3: Olefininsertion in die Metall-Wasserstoff-Bindung unter Ausbildung eines Alkyl(silyl)metall(II)-Komplexes
- 4: Reduktive Eliminierung des hydrosilylierten Olefins und Rückgewinnung der aktiven Metall(0)-Katalysatorspezies
- 3a: Modifizierung durch Olefininsertion in die Metall-Silizium-Bindung unter Ausbildung eines Alkyl(hydrido)metall(II)-Komplexes
- 4a: Reduktive Eliminierung des hydrosilylierten Olefins und Rückgewinnung der aktiven Metall(0)-Katalysatorspezies

Platinkomplexe erlauben die Hydrosilylierung von gut zugänglichen olefinischen Doppelbindungen mit verschiedenen Silanen der allgemeinen Summenformel $\text{HSiCl}_n\text{Me}_{3-n}$ ($n=3\sim 1$), HSi(OR)_3 und HSiR_{4-n} ($n=1\sim 3$; R=alkyl/phenyl).^{39, 88} Die Hydrosilylierung kann so selektiv als einfache Möglichkeit der Funktionalisierung von Dienpolymeren eingesetzt werden.

2.4. Zusammenfassung ausgewählter polymeranaloger Reaktionen an Polyisopren zur Beeinflussung der Eigenschaften und zur gezielten Funktionalisierung von Oberflächen

Durch die Möglichkeit einer nachträglichen Modifizierung eines Polymers können viele Eigenschaften eines Kunststoffs teils erheblich beeinflusst bzw. verändert werden. Im Fall des Polyisoprens bestehen je nach Verknüpfungsart unterschiedliche Vorgehensweisen, die zu verschiedensten Produkten und Produkteigenschaften führen können. So ist es relativ leicht, halogenierte, epoxidierte oder hydrierte Spezies des Polyisoprens zu erzeugen. Je nach Verknüpfungsart sind diese Umsetzungen leichter, erst bei erhöhter Temperatur oder gar nur in sehr geringem Masse zu bewerkstelligen.^{33-35, 37, 38, 89, 90}

Eine spezielle Art der polymeranalogen Umsetzung ist die intermolekulare Vernetzung mit elementarem Schwefel bei erhöhter Temperatur auch als Vulkanisation bekannt. Hierbei werden zwei Doppelbindungen wie sie in 1,4-Polyisopren vorkommen kovalent mit einander verbunden. Die Verknüpfung jeweils zweier Doppelbindungen einer Vielzahl unterschiedlicher Polymerketten bewirkt so eine enorme Veränderung der Löslichkeit eines Kunststoffs. Gleichzeitig kann dies bei weichen Polymerbausteinen zu anschließend hoch elastischen Werkstoffen führen. Je nach Vernetzungsgrad sind die Festigkeit und Rückstellkraft eines solchen Materials deutlich unterschiedlich. Sehr hohe Vernetzungsgrade bringen nahezu harte und sehr stabile Gummis hervor, wohingegen man bei geringen Vernetzungsgraden mit langen, flexiblen Kettensegmenten zwischen den Verknüpfungspunkten einen hoch elastischen und eher weichen Gummi erhält.^{40, 41} Aus diesem Grund ist das weltweit größte Anwendungsgebiet von Polyisopren die Herstellung von Reifen mit unterschiedlichsten Anforderungen. Auch die Hydrosilylierung stellt eine Möglichkeit dar, die Eigenschaften, in diesem Fall die Haftung zu einer Glasoberfläche, zu verbessern. Gleichzeitig kann sie jedoch auch genutzt werden, um vernetzte Systeme aufzubauen.

Die Umsetzung von Polyisopren mit verschiedenen Silanen in Gegenwart einer katalytisch wirksamen Platinquelle stellt im Zusammenhang der polymeranalogen Umsetzungsreaktionen eine Besonderheit dar. Hierbei ist es nämlich möglich, durch die Wahl des Reaktionssystems aus Katalysators und Silan gezielt Einfluss darauf zu nehmen, welche Art der vorliegenden Doppelbindungen funktionalisiert

werden soll. Relativ einfach umzusetzen sind gut zugängliche Doppelbindungen, wie sie in 1,2-verknüpftem Polyisopren vorliegen. Ähnlich gut zugängliche Doppelbindungen des 3,4-verknüpften Polyisoprens sind etwas schlechter umzusetzen. Besonders reaktionsträge hingegen sind diejenigen Doppelbindungen, welche linear im 1,4-verknüpften Polyisopren vorliegen.^{39, 88}

Für eine Anbindung an eine Glasoberfläche ist die Hydrosilylierung als Funktionalisierung sehr gut geeignet. Durch die Verwendung von entsprechend reaktiven Silanen besteht ein synthetisch einfacher Zugang zu kovalent angebundenen Polymerketten an Glasoberflächen. Über die Reaktivität der eingesetzten Komponenten können selektiv eine, zwei oder alle drei möglichen Verknüpfungsarten umgesetzt werden.

Um eine stabile Verbindung eines Polymers auf einer Oberfläche zu erreichen, sind zwei synthetische Herangehensweisen erläutert worden. Zum einen besteht die Option, eine geeignete funktionelle Gruppe an der Oberfläche zu verankern und von dieser durch Zugabe eines Monomers in einem entsprechenden Lösungsmittel ein Polymer aufwachsen zu lassen. Dies hat den Vorteil, dass die funktionellen Gruppen sehr dicht nebeneinander auf der Oberfläche verankert werden können und so eine sehr hohe Pfropfdichte erreicht werden kann. Diese Methode ist jedoch nur bedingt geeignet, um hochmolekulare Polymerketten mit einer engen Molekulargewichtsverteilung zu erhalten. Das wachsende Molekulargewicht und damit der sterische Anspruch des Polymerknäuels benachbarte Ketten behindert den Zugang des freien Monomers.^{82, 84, 85}

Die zweite beschriebene Möglichkeit besteht darin, bereits synthetisierte Polymere durch gezielte Funktionalisierung am Kettenende oder im Polymerrückgrad an eine entsprechend geeignete Oberfläche anzubinden. Diese Polymere können bei Bedarf bereits eine enge Molekulargewichtsverteilung und bekannte Kettenlänge aufweisen. Die Art des Polymers ist hierbei nahezu irrelevant für die Anbindung. Es muss jedoch die Möglichkeit einer Funktionalisierung zur Anbindung des Polymers gegeben sein. Die so angebundenen Polymere können teils sehr hohe Molekulargewichte besitzen. Zu beachten ist, dass die funktionelle Gruppe, welche zur Anbindung genutzt werden soll, gut zugänglich ist und nicht im Inneren des Polymerknäuels verborgen liegt. Dies kann durch die Wahl des Lösungsmittels eingestellt werden. Das Polymer bildet je nach Attraktivität eine gestreckte oder knäueiförmige Konformation aus. Der Nachteil dieser Methode ist jedoch, dass insbesondere bei sterisch sehr anspruchsvollen Polymeren, mit entsprechend hohen Molekulargewichten, die Pfropfdichten nur sehr gering sind. Hierbei versperren sich die Polymerknäule gegenseitig den Zugang zur Oberfläche des zu funktionalisierenden Substrats.⁸⁰

3. Motivation

Wie sich gezeigt hat, besitzen Hersteller von Verbundwerkstoffen bereits einige Möglichkeiten, um verschiedene Fasern in unterschiedlichen Matrixmaterialien zu fixieren. Hierbei werden nahezu ausschließlich kleine Moleküle verwendet. Die Fasern werden zunächst mit diesen beschichtet, um dann in einem weiteren Produktionsschritt in das Matrixmaterial eingearbeitet zu werden. Je nach Länge der Fasern werden diese als BMCs (engl. *Bulk Molding Compounds*) oder SMCs (engl. *Sheet Molding Compounds*) bezeichnet. Ihre endgültige Form erhalten BMCs in der Regel beim Heißpressen im Spritzgussverfahren. Da hierbei jedoch nur kurze Fasern verwendet werden können, ist dieses Verfahren nicht uneingeschränkt für alle Bauteile nutzbar. Durch das Extrusionsverfahren mit anschließendem Spritzguss sind weitaus geringere Taktzeiten von wenigen Sekunden möglich. Auch ist es möglich, bereits hier Elemente aus anderen Materialien zu umspritzen und Halbzeuge zur anschließenden Weiterverarbeitung zu erhalten.⁹¹

SMCs hingegen werden meist in Folienform oder Matten hergestellt und nach dem Zuschneiden in Form gebracht. Beim anschließenden Tiefziehen oder Heißpressen können auch hier verschiedene Zusatzelemente mit eingearbeitet bzw. umformt werden. Diese Art der Herstellung erlaubt es nahezu beliebige Faserlängen einzusetzen, jedoch auf Kosten der Produktionsgeschwindigkeit.⁹¹

Wie bereits zuvor erläutert, werden für Faserhalbzeuge und BMCs bzw. SMCs in den meisten Fällen Epoxid- oder Phenolharzsysteme als zu Grunde liegendes Matrixmaterial verwendet. Die bei diesen Materialien eingesetzten Reagenzien zielen darauf ab, die Fasern zu funktionalisieren und eine reaktive Gruppe anzubinden. Auf Grund ihrer Struktur wird diese Gruppe dann beim Härtungsprozess in das Polymer mit eingebaut. Solche reaktiven Harze bilden nach dem Aushärten hoch vernetzte Systeme in welche die entsprechenden Fasern eingebunden sind. Dadurch erhalten sie sehr gute mechanische Eigenschaften und hohe chemische und thermische Beständigkeit. Deshalb werden sie oft in sicherheitsrelevanten Bereichen wie Karosserieteilen oder Luft- und Raumfahrt eingesetzt. Wegen ihrer Struktur können duroplastische Systeme meist jedoch nur schwer oder gar nicht recycelt werden.^{91, 92}

Durch die Verwendung thermoplastischer Kunststoffe als Matrixmaterialien besteht die Möglichkeit, einfache und günstige Verbundhalbzeuge zu erhalten. Das Mischen der Fasern und des Kunststoffs kann hierbei individuell und direkt vor der Formgebung, zum Beispiel im Extruder, erfolgen. Bei der Verwendung von nicht reaktiven Kunststoffen zur Herstellung von thermoplastischen Faserverbundwerkstücken werden jedoch Bauteile erhalten, welche mechanisch weitaus weniger stabil sind. Diese zeigen zwar eine erhöhte Stabilität gegenüber den entsprechenden nicht faserverstärkten Bauteilen, können jedoch nicht mit denen harzbasierter Systemen mithalten. Einer ihrer größten Vorteile ist jedoch die Wiederverwertbarkeit und ein verhältnismäßig einfaches Recycling. Thermoplastische Faserverbundbauteile werden zum Beispiel als Verkaufsdisplays und Werbebanner in Supermärkten oder zur optischen Verkleidung von Geräten verwendet.⁹²

An dieser Stelle soll die vorliegende Arbeit ansetzen und ein allgemein verwendbares System zur Verbesserung der Eigenschaften thermoplastischer Verbundwerkstücke entwickelt werden. Damit sollen deren Vorteile der schnellen Verarbeitbarkeit und des einfachen Recyclings für ein erweitertes Anwendungsspektrum durch Verbesserung der mechanischen Eigenschaften nutzbar gemacht werden.

Um insbesondere die mechanische Stabilität von Verbundwerkstücken zu verbessern, ist es entscheidend, eine starke Anbindung der beiden Verbundpartner zu gewährleisten. Bei den meisten Fasermaterialien ist es relativ einfach möglich, bereits hinreichend stabile Beschichtungen aufzubringen. Wie bereits beschrieben, werden zum Beispiel für Glasfasern häufig Alkoxysilane mit entsprechenden

Seitengruppen verwendet. Bei anderen Materialien können aber auch Carbonylverbindungen oder amino- und schwefelbasierte Moleküle eingesetzt werden.

Um eine gute Anbindung an die verwendete Faser zu erreichen, ist demnach eines der zu gewährleistenden Ziele eine allgemeine Funktionalisierbarkeit mit reaktiven Silanen, Carbonylen, Schwefel- oder Stickstoffverbindungen. Sehr gut eignen sollten sich hierzu vinyllische Doppelbindungen, da diese gut zugänglich sind und synthetisch einfach in die entsprechenden funktionellen Gruppen überführt werden können.

Einige der am häufigsten verwendeten thermoplastischen Kunststoffe für den Einsatz in Faserverbundwerkstücken sind Polystyrol (PS), Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyethylen (PE), Polyvinylchlorid (PVC) und Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS). Diese sind in den meisten Fällen generell schwer mit anderen Materialien zu verbinden, da sie wie im Falle des Polystyrols oder Polyethylens auf Grund fehlender funktioneller Gruppen oder Heteroatome, nur über schwache Wechselwirkungen zu andersartigen Materialien verfügen. Um eine stabile Verbindung zu ermöglichen, soll die Mischungsenthalpie von Polymeren mit Blockcopolymeren des gleichen Typs genutzt werden. Ziel ist es, einen der Blöcke so zu gestalten, dass die attraktiven Wechselwirkungen zum gewählten Matrixpolymer möglichst groß sind und der entsprechende Block in die Phase des Polymers aufgenommen wird. Über den zweiten Block soll dann die Wechselwirkung der Polymerphase mit der Oberfläche verbessert werden.

Um für ein breites Spektrum an thermoplastischen Kunststoffen verfügbare Blockcopolymeren herzustellen, eröffnen sich einige wenige Ansätze, wobei sich die anionische Polymerisation als besonders geeignete Variante herausgestellt hat. Damit können die meisten der oben genannten Monomere einfach in einer Copolymerisation mit sequenzieller Monomerzugabe zu Blockcopolymeren umgesetzt werden. Zwar ist die Synthese von Polyethylen anionisch nicht aus Ethylen möglich, jedoch kann über die anionische Polymerisation von Butadien und anschließender Hydrierung ein synthetisches Äquivalent erhalten werden.

Zur Verbesserung der Haftung von Fasern in thermoplastischen Kunststoffmatrices ist es entsprechend notwendig, Molekülstrukturen zu schaffen, welche sowohl in der Lage sind starke, attraktive Wechselwirkungen mit der Faserseite wie auch gleichzeitig mit der Matrixseite einzugehen.

Diblockcopolymeren zeigen, je nach Struktur und Aufbau, genau dieses Verhalten und sind synthetisch einfach zugänglich. Ein solches Diblockcopolymer sollte aus einem Block eines Monomers bestehen, welcher stark mit dem Matrixpolymer assoziierbar ist und aus einem weiteren Block, welcher stark an eine entsprechende Faser angebunden werden kann.

Faserverstärkte Kunststoffe werden häufig in Bereichen eingesetzt, in denen sie hohen mechanischen Belastungen widerstehen müssen. Je nachdem ob diese Belastungen dauerhaft sind oder nur kurzzeitig, muss ein Werkstoff in der Lage sein, durch Festigkeit oder Verformung die auftretenden Energien zu absorbieren. Spröde Materialien wie Polystyrol sind dazu nur bedingt geeignet. Durch Zumischen von 4 bis 12 Gew.-% Kautschukcopolymeren wie SBS (Styrol-Butadien-Styrol-Copolymer) mit weichem Mittelblock ist es möglich, diesem spröden Material ein gewisses Maß an Zähigkeit zu verleihen. Die Polystyrolsegmente sorgen dafür, dass das Polymer stark in der Polystyrol-Phase eingebunden ist. Gleichzeitig sorgen die Polybutadiensegmente für eine gewissen Deformierbarkeit dieser Phase.⁹³ Dadurch zeigt es eine deutlich verbesserte Widerstandskraft gegen mechanisches Einwirken durch Schläge. Dieses Prinzip sollte ebenso auf die Grenzfläche zwischen Faser und Matrixpolymer anwendbar sein. Durch die Modifizierung des Diblockcopolymeren zu einem Triblockcopolymer mit weichem

Mittelblock wie im Falle des SBSs, sollte auch für die Grenzschicht zwischen Faser und Matrixpolymer eine gewisse Schlagzähigkeit zu beobachten sein. Dadurch könnte eine höhere mechanische Sicherheit gegen Mikrorisse im Bauteil erzielt werden.

Durch eine zusätzliche intermolekulare Vernetzung solcher Weichsegmente besteht zudem die Möglichkeit, dieses zähe Verhalten in ein elastisches Verhalten zu überführen wie es bei der Vulkanisation von Gummi aus Polyisopren mit elementarem Schwefel erfolgt. Eine derartig modifizierte Grenzschicht könnte eine eintreffende mechanische Energie in einer Deformation aufnehmen und auf Grund ihrer Elastizität anschließend in ihren Ausgangszustand zurückkehren.

Für die vorliegende Arbeit soll ein Mustersystem aus Polystyrol und Glasfasern durch den Einsatz eines Haftvermittlers mit besonderen Eigenschaften hergestellt werden. Aus den oben dargestellten Betrachtungen ergibt sich entsprechend ein Triblockcopolymer aus drei Segmenten.

- Segment 1: Thermoplastisches Polymersegment (Polystyrol) zur Vermischung und attraktiven Wechselwirkung zwischen Matrixpolymer und Haftvermittler.
- Segment 2: Elastomeres Polymersegment (Polybutadien oder Polyisoprenblock) zur Schlagzähmodifizierung mit Option zur intermolekularen Vernetzung zur Erhöhung der mechanischen Beständigkeit und Elastizität.
- Segment 3: Mit Alkoxy- oder Halogensilan-funktionalisierbarer Polymerblock zur kovalenten Anbindung an Glasfasern und Glassubstrate.

Um eine gute Funktionalisierbarkeit des dritten Polymersegments zu gewährleisten, wurden bereits vinylische Seitengruppen als geeignet identifiziert.⁸² Um diese zu erzeugen, stehen auch hierbei verschiedene Monomere zur Verfügung. Sehr einfach zugänglich und bereits im mittleren Segment eingesetzt, ist Butadien oder Isopren als Monomer. Durch geeignete Reaktionsführung können diese Monomere leicht in Polymere mit hohen Anteilen vinylischer Seitenketten polymerisiert werden. Diese können in einem weiteren Schritt über eine Hydrosilylierungsreaktion in die Zielstrukturen der Alkoxy- oder Halogensilane überführt werden.

3.1. Synthesestrategie

Die Synthese des funktionalisierten Triblockcopolymers kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Da die Reaktivität der Funktionalisierung mit Alkoxy- oder Halogensilanen jedoch sowohl eine Kopplung zweier Polymerketten wie auch eine anionische Polymerisation nicht zulässt, wird diese als letztes vorgenommen.

Hinsichtlich des Aufbaus der verschiedenen Blockabschnitte besteht die Möglichkeit der Kopplung zwischen zwei Blockabschnitten oder die lineare Synthese. Da die Kopplung zweier Polymere mit weiteren Reaktionsschritten, nämlich der Einführung einer geeigneten Endgruppe, einhergeht, wird dem linearen Aufbau des Triblockcopolymers der Vorzug gegeben. Zudem lässt die Reaktivität der Monomere eine Blockcopolymerisation von Isopren an einen Polystyrol-Makroinitiator zu, womit dieses Vorgehen den einfacheren Zugang bietet als die Kopplung zweier Polymere. Die anionische Polymerisation erlaubt bei der Synthese beider Blöcke ein hohes Maß an Kontrolle des Molekulargewichtes und resultiert gleichzeitig in einer engen Molekulargewichtsverteilung. Da es möglich ist, den Anteil 1,2- bzw. 3,4- und 1,4-verknüpfter Isopreneinheiten im Polymer durch Veränderung der Polarität des Lösungsmittels zu beeinflussen, ergibt sich hieraus ein weiterer Vorteil. Gleiches gilt analog auch für die Verwendung von Butadien als Monomer. Da zweitgenanntes jedoch auf Grund seines geringen Siedepunktes weitaus

aufwendiger zu handhaben ist und die gesamte Reaktionsführung unter Schutzgas erfolgen muss, soll die Synthese mit Isopren bevorzugt untersucht werden. Damit kann die Synthese des Triblockcopolymers in einem einzigen Reaktionsgefäß und ohne zwischenzeitige Aufreinigung oder Abtrennung durchgeführt werden. Durch die Verwendung anderer geeigneter Monomere besteht zudem die Möglichkeit durch geringe Variation ein relativ breites Spektrum verschiedener potentieller Matrixpolymere anzusprechen.

In einem weiteren Schritt können dann die unterschiedlichen Kettensegmente mit ihren jeweiligen funktionellen Gruppen umgesetzt werden. Vinylische Doppelbindungen eignen sich sehr gut zur Funktionalisierung wie bereits zuvor in Abschnitt 2.4 beschrieben worden ist. Um gezielt eine für die Anbindung an ein Glassubstrat geeignete Funktionalisierung in das Molekül einzubringen, bietet sich die Hydrosilylierung von Doppelbindungen an. Diese bietet ein breites Spektrum verschieden reaktiver Katalysatoren und ist damit in der Lage, die verschiedenen Doppelbindungsarten im zuvor beschriebenen Polymer zu adressieren. Hierbei steht ebenfalls ein breites Spektrum verschiedener kommerziell erhältlicher Silankomponenten zur Verfügung, um eine geeignete Anbindung zu einem Glassubstrat, aber auch anderen Materialien, zu ermöglichen.

Die gezielte Umsetzung der vinylischen Seitenketten im dritten Segment des Polymers eröffnet die Möglichkeit, diejenigen Doppelbindungen des mittleren 1,4-Polyisoprensegmentes separat zu nutzen. Durch Zugabe von elementarem Schwefel oder anderer geeigneter Vernetzungsreagenzien können diese analog der Vulkanisation von Polyisopren bei der Kautschukherstellung intermolekular verbunden werden. Dieses erzeugt je nach Konzentration der Vernetzungspunkte eine weiche oder harte, elastische Phase. Eine solche Vulkanisation zwischen den einzelnen Kettensegmenten sollte allerdings vor der Herstellung eines entsprechenden Hybridbauteils erfolgen, da eine nachträgliche Vernetzung im Regelfall nicht mit der Schmelzbarkeit der meisten thermoplastischen Kunststoffe verträglich ist. Zudem muss die vernetzende Komponente erst in die entsprechende Phase gelangen, was ebenfalls durch die Matrix auf der einen und die Glaskomponente auf der anderen Seite stark erschwert ist. Dennoch kann durch eine derartige Vernetzung auch nachträglich noch Einfluss auf die mechanische, thermische und chemische Beständigkeit genommen werden.

4. Ergebnisteil

Der erste Abschnitt dieses Kapitels fasst die gesammelten Ergebnisse hinsichtlich der neuen, durchgeführten Reaktionen zusammen und gibt einen Überblick über den synthetischen Aspekt dieser Arbeit. Hierbei wurden insbesondere die anionische Polymerisation von Isopren bei verschiedenen Reaktionsbedingungen untersucht. Es wurde ein besonderes Augenmerk auf die Zusammensetzung des Lösungsmittels und die damit einhergehende Veränderung der Polarität des Gemisches gelegt. Im Zuge dieser Untersuchungen hat sich gezeigt, dass sich einige der charakteristischen Signale im ^1H -NMR-Spektrum zur Bestimmung des Verknüpfungsverhältnisses im Polyisopren überlagern und somit nicht einzeln integriert werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wurde hierzu eine neue Methode entwickelt, um vollständig getrennt auftretende Signale zu erhalten, die an dieser Stelle detailliert vorgestellt wird.

Weiterhin wurden verschiedene Reaktionsbedingungen zur Funktionalisierung von Homo- und Diblock- und Triblockcopolymeren mit unterschiedlichen Polyisoprenanteilen untersucht. Hierbei wurden verschiedene Varianten der Platin-katalysierten Hydrosilylierung an den zuvor synthetisierten Polymeren evaluiert. Diese werden gegen Ende des ersten Abschnitts beschrieben.

Im zweiten Abschnitt dieses Kapitels werden die Ergebnisse der Funktionalisierung von Glasoberflächen in Form von Glasobjektträgern und Glasfasern beschrieben. Ebenso werden die Ergebnisse der mechanischen Untersuchungen der Verbünde aus funktionalisierten Glasoberflächen und Polystyrol als Matrixpolymer hier dargestellt. Hierbei werden zunächst die Resultate sowohl der Funktionalisierung, als auch der mechanischen Belastbarkeit an flachen Substraten beschrieben. Anschließend werden die Ergebnisse der auf Glasfasermaterialien übertragenen Untersuchungen dargestellt und ebenfalls hinsichtlich ihrer haftverbessernden Wirkung bewertet.

Abschließend werden die Ergebnisse zu Untersuchungen des Versagensmechanismus der jeweiligen Prüfkörper dargestellt. Hierzu wurden die Bruchkanten der Prüfkörper sowie die mechanisch beanspruchten Glasfasern untersucht. Es wurden mikroskopische Verfahren zur Untersuchung der topografischen Beschaffenheiten der Bruchkante und der Glasfasern. Des Weiteren wurden ATR-FTIR-Messungen der Fasern nach der Extrusion mit Polystyrol durchgeführt. Mit Hilfe derer und der Erkenntnisse der zuvor beschriebenen Untersuchungen wird abschließend ein Bruchmodell für das hier vorgestellte System angeboten.

4.1. Ergebnisse der anionischen Polymerisation von Isopren und anschließender Funktionalisierung

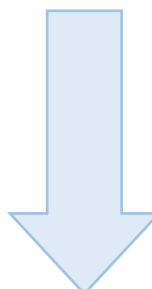
Zunächst werden die Ergebnisse der anionischen Polymerisation von Isopren dargestellt. Da die Zielsetzung ein bestimmtes Verknüpfungsmuster der Zielstruktur vorsieht, muss dies bei der Reaktionsplanung entsprechend berücksichtigt werden. Dafür werden detaillierte Untersuchungen des Einflusses der Polarität des Lösungsmittels gesammelt und ausgewertet. Da das Lösungsmittel eine gut zugängliche Größe bei der Reaktionsführung darstellt, besteht hier ein praktischer und gut umsetzbarer Ansatz, zum Erreichen der neuartigen Zielstrukturen.

Weiterhin werden die Ergebnisse der Funktionalisierung der im ersten Teil hergestellten Strukturen beschrieben. Hierbei wird ein besonderes Augenmerk auf die so genannte Hydrosilylierung gelegt, da diese einen synthetisch einfachen Zugang zur Funktionalisierung von Polymeren mit vinylischen Seitenketten bietet.

4.1.1. Homopolymerisation von Isopren in verschiedenen Lösungsmitteln zur Anpassung der Materialien an die geforderten Eigenschaften der Grenzschicht (1)

Eine der wichtigsten Kenngrößen eines Polymeres ist dessen Molekulargewicht. Dieses hat einen großen Einfluss auf das Verhalten und die Eigenschaften eines Polymers und ist ebenso ein wichtiger Faktor hinsichtlich Mischbarkeit und Phasenseparationsverhalten. Aus diesem Grund wurde das Molekulargewicht der in dieser Arbeit hergestellten Polymere jeweils bestimmt. Zur Molekulargewichtsbestimmung der synthetisierten Proben wurde die Gelpermeationschromatographie (GPC) mit einer Polystyrolkalibration verwendet. Dabei wurde zunächst die Eignung einer Polystyrolkalibration zur Molekulargewichtsbestimmung von Polyisoprenproben überprüft. Es wurde untersucht wie stark die Ergebnisse der konventionellen Molekulargewichtsbestimmung von denen einer Absolutbestimmung mit Hilfe von Lichtstreuungsexperimenten abweichen. Hierzu wurden Polyisoprenproben mit unterschiedlichem Einbauverhältnis der drei verschiedenen Strukturen synthetisiert und anschließend mit beiden Messmethoden hinsichtlich ihres Molekulargewichtes untersucht. Die Ergebnisse der jeweils verwendeten Methode sind in Tabelle 4-1 aufgeführt. Zur Bestimmung des Molekulargewichts mittels Lichtstreuungsexperimenten musste zunächst das Brechungsindexinkrement (dn/dc) also die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Konzentration der Polymerlösung, bestimmt werden. Dieser ist für jedes mögliche Einbauverhältnis einzigartig und muss deshalb für jede Probe individuell bestimmt werden.

Tabelle 4-1: Vergleich der GPC Messungen bei konventioneller Polystyrolkalibration mit Brechungsindexinkrementdetektor und der kalibrationsfreien Lichtstreuungsmethode für verschieden verzweigte Polyisoprene.

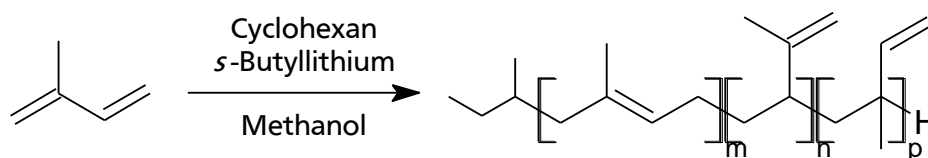


Benennung	M _w (Polystyrolkalibration) [g/mol]	M _w (Lichtstreuung) [g/mol]	Differenz	dn/dc
PI(1,4-cis)	37500	39100	4%	0,121
PI880.00	59300	36100	39%	0,121
PI880.05	68600	54000	21%	0,105
PI880.10	85000	58200	32%	0,116

Der Vergleich der Messungen zeigt teils deutliche Abweichungen der jeweiligen Messmethoden in Bezug auf das ermittelte Molekulargewicht. Folglich ist die Bestimmung des Molekulargewichts mit einer konventionellen Polystyrolkalibration nur bedingt möglich. Da jedoch das Verhältnis der Verknüpfungen untereinander einen starken Einfluss auf die Form des Polymerknäuels bzw. das hydrodynamische Volumen besitzt, wäre für jedes Polymer und jedes mögliche Verknüpfungsverhältnis eine eigene Absolutbestimmung des Molekulargewichts mittels Lichtstreuung notwendig. Da dieses praktisch nicht umsetzbar ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit trotz teils nicht unerheblicher Differenzen auf die konventionelle Molekulargewichtsbestimmung mittels GPC zurückgegriffen.

Die Reaktionsbedingungen einer der zahlreichen, durchgeführten Polymerisationen von Isopren, wie sie auch für die Herstellung der oben genannten Proben verwendet wurden, sind in Schema 4.1 gezeigt. Durch Verwendung eines metallorganischen Initiators wie beispielsweise *s*-Butyllithium, kann in einem unpolaren Lösungsmittel wie Cyclohexan Isopren anionisch polymerisiert werden.^{70, 71, 73, 76, 94-102} Durch die Verwendung von Cyclohexan als Lösungsmittel wird hier ein Polymer mit hohem 1,4-verknüpftem Anteil erhalten. Bei der Verwendung von Lösungsmitteln mit höherer Polarität werden Polymere mit mehr 1,2- und 3,4-verknüpften Einheiten erhalten. Wie bereits beschrieben, spielt die Polarität des Lösungsmittels für den Verlauf der Reaktion eine zentrale Rolle. Zwar wurde der Mechanismus der

anionischen Polymerisation von Isopren bereits in zahlreichen Experimenten und Untersuchungen sehr ausführlich hinterfragt und beleuchtet, dennoch hat sich gezeigt, dass Informationen zum Einfluss der Polarität des Lösungsmittels auf das im Polymer erzeugte Verknüpfungsverhältnis nur bedingt vorhanden sind.^{36, 44, 46, 67, 68, 96, 99, 103, 104} Um gezielt ein bestimmtes Verknüpfungsmuster zu synthetisieren, wurden deshalb eigene Daten zur Strukturisomerie des Polymers bei unterschiedlichen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen erhoben, auf die im kommenden Abschnitt eingegangen wird.



Schema 4.1: Anionische Polymerisation von Isopren in Cyclohexan mit *s*-Butyllithium als Initiator und Methanol als anschließendes Abbruchreagenz.

Insbesondere durch Variation der Polarität des Lösungsmittelgemisches der anionischen Polymerisation von Isopren wurde deren Einfluss genauer untersucht. Hierzu wurde die Reaktion zunächst in Cyclohexan als unpolarem und in Tetrahydrofuran als polarem Lösungsmittel durchgeführt. Anschließend wurden Mischungen der beiden Lösungsmittel hergestellt und als Reaktionsmedium für die Polymerisation verwendet. Durch Vergleich der daraus erhaltenen Polymere wurden dann Rückschlüsse auf den Einfluss des Lösungsmittels gezogen, da andere Einflussgrößen im Rahmen der Untersuchungen konstant gehalten wurden.

In Abbildung 4.1 ist zunächst der Verlauf des Molekulargewichts eines in reinem Cyclohexan synthetisierten Polyisoprens zu sehen. Zur Bestimmung der Reaktionszeit wurde eine entsprechende Lösung aus Isopren und Cyclohexan vorbereitet und mit *s*-Butyllithium als Initiator bei Raumtemperatur initiiert. Anschließend wurden zu bestimmten Zeitpunkten Proben entnommen und direkt in Methanol abgebrochen. Die erhaltenen Proben wurden dann mittels GPC untersucht und ihr Molekulargewicht gegen den Zeitpunkt der Probenentnahme aufgetragen.

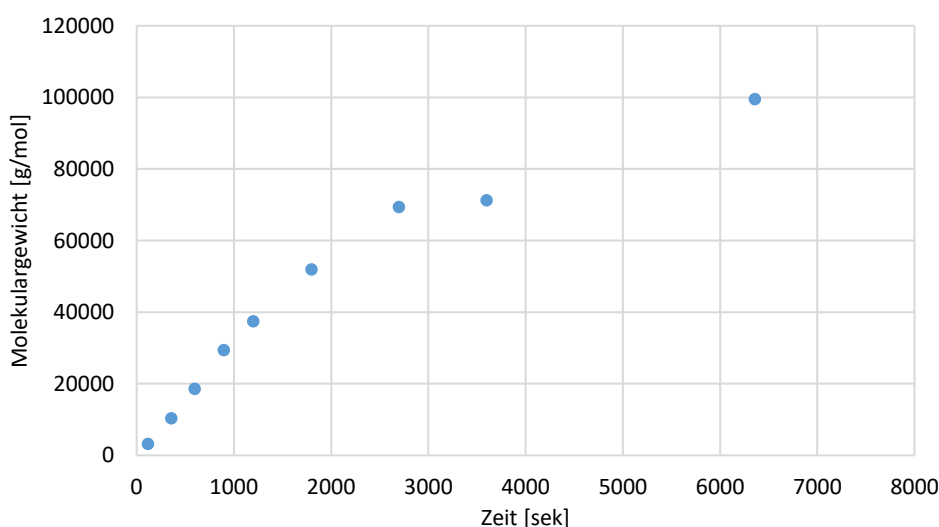


Abbildung 4.1: Aufgetragen sind das mittlere Molekulargewicht in g/mol gegen die Zeit des Abbruchs in Sekunden der jeweiligen Probe für die anionische Polymerisation von Isopren in Cyclohexan.

Die anionische Polymerisation von Isopren verläuft in unpolarem Cyclohexan entsprechend der Auftragung in Abbildung 4.1 relativ langsam. Dies wird besonders im Vergleich zur analog durchgeführten Reaktion in Tetrahydrofuran deutlich, welche weiter unten in Abbildung 4.8 gezeigt ist. Um den Einfluss des Lösungsmittels auf die Struktur des gebildeten Polymers zu untersuchen, wurde diese mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt. Die Zuordnung der charakteristischen Signale erfolgte entsprechend der Literatur.^{56-63, 105} Es ist zu erkennen, dass hauptsächlich 1,4-verknüpfte Polymersegmente gebildet wurden und nur einige 3,4-verknüpfte Segmente. Signale die auf die Anwesenheit von 1,2-verknüpften Polymersegmenten deuten, liegen gar nicht vor. Zur Bestimmung des Verknüpfungsverhältnisses wurden die Integrale der charakteristischen Signale durch die Anzahl der sie hervorrufoenden Protonen geteilt und anschließend ins Verhältnis zu einander gesetzt. Daraus ergibt sich, dass in unpolarem Lösungsmittel die 1,4-verknüpfte Polyisoprenstruktur mit einem Verknüpfungsanteil von über 80 % am stärksten ausgebildet wird, gefolgt von der 1,2-verknüpften Polyisoprenstruktur mit einem Verknüpfungsanteil von 10-15 %. Die 3,4-verknüpfte Polyisoprenstruktur wird hingegen wie oben beschrieben, in unpolarem Lösungsmittel nahezu überhaupt nicht gebildet.

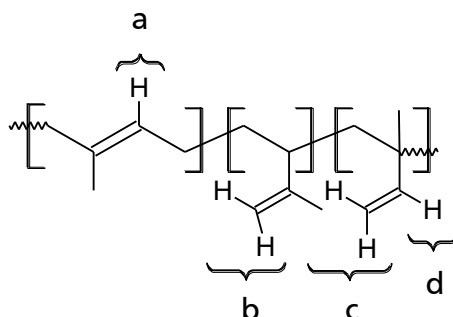


Abbildung 4.2: Zuordnung der charakteristischen ^1H -NMR-spektroskopischen Signale der drei Strukturbilder des Polyisoprens.

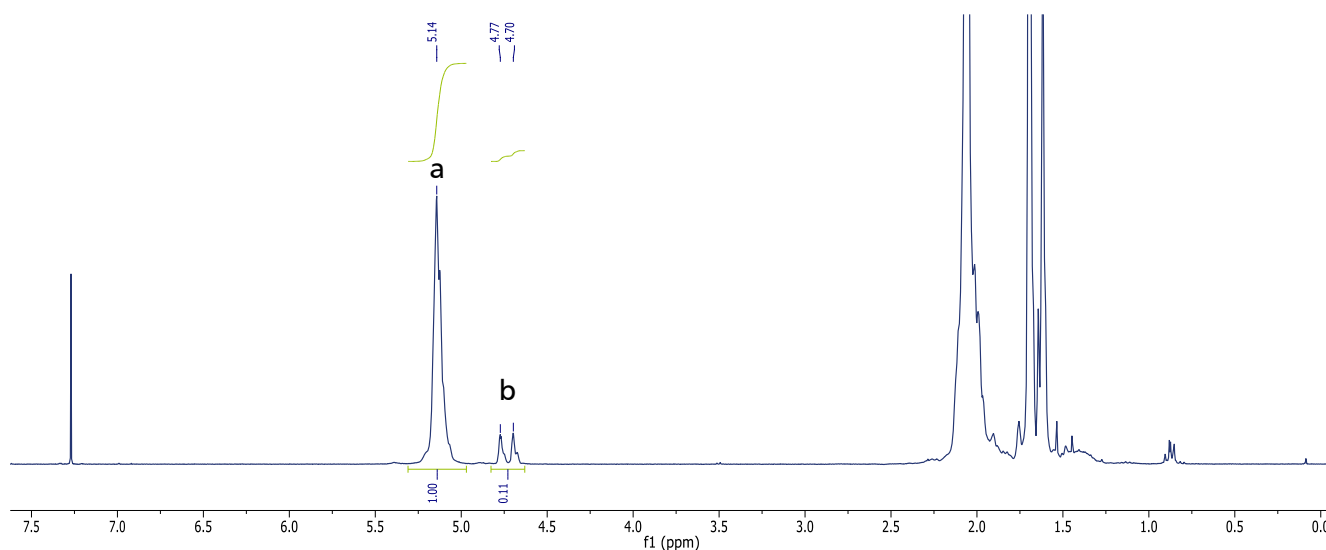


Abbildung 4.3: ^1H -NMR-Spektrum von Polyisopren mit hohem 1,4-verknüpften Anteilen.

In Abbildung 4.4 ist der Verlauf des prozentualen Anteils der unterschiedlichen Strukturisomere in Abhängigkeit der Zeit aufgeführt. Hierbei zeigt sich, dass die gebildeten Verknüpfungen im gesamten Verlauf der Reaktion ein nahezu gleiches Verhältnis zueinander aufweisen. In Abbildung 4.5 die zugehörigen ^1H -NMR-Spektren.

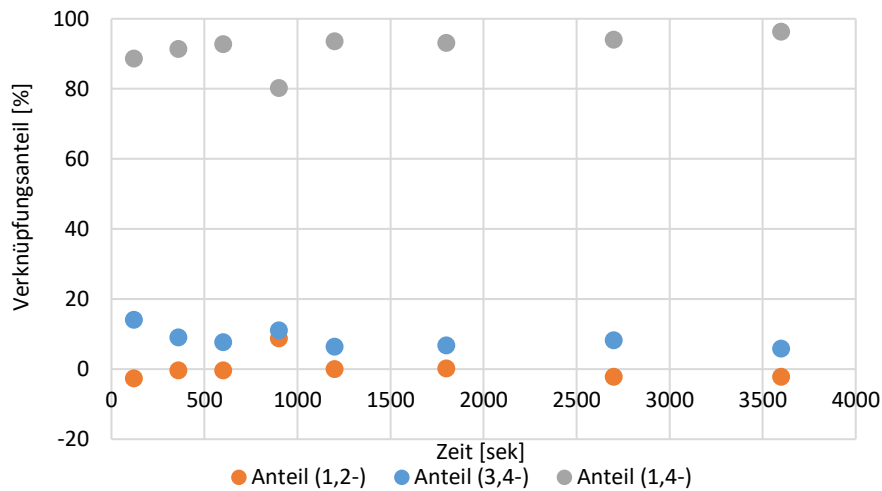


Abbildung 4.4: Aufgetragen ist der Verknüpfungsanteil der jeweiligen Struktur in % gegen die Zeit des Abbruchs in Sekunden der jeweiligen Probe für die anionische Polymerisation von Isopren in Cyclohexan.

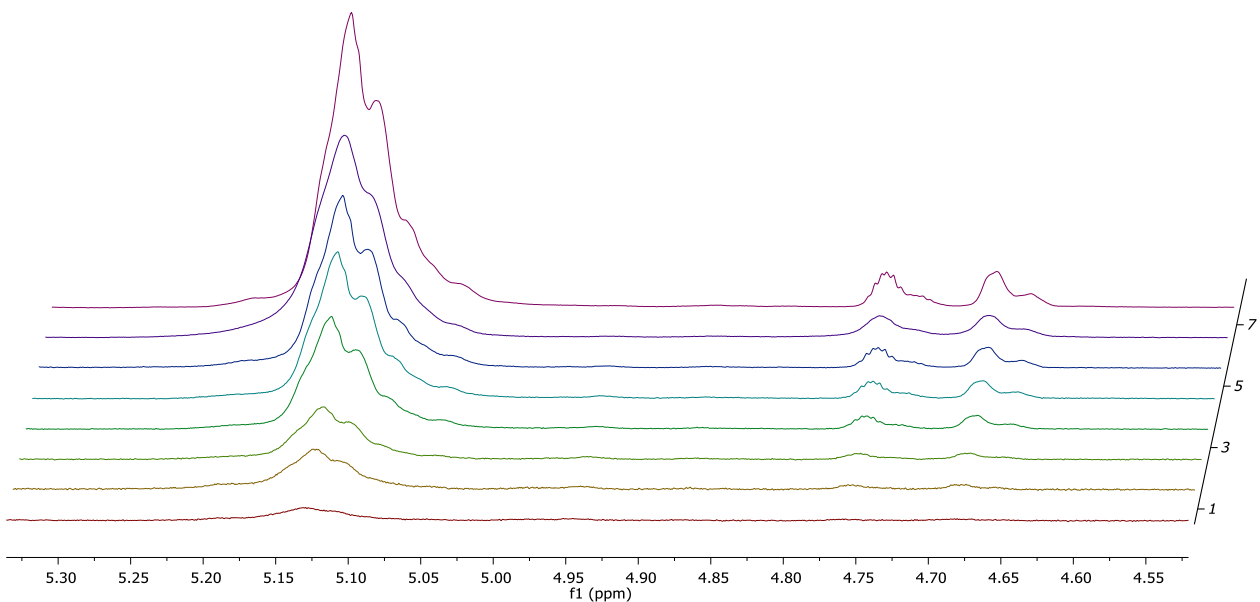


Abbildung 4.5: ^1H -NMR-Spektren der Verknüpfungsbestimmung der anionischen Polymerisation von Isopren in Cyclohexan.

Die Bestimmung des jeweiligen Verknüpfungsanteils kann auf diese Weise jedoch nur unter bestimmten Voraussetzung auf unterschiedlich verknüpfte Polyisoprensegmente korrekt angewendet werden. Bei sich überlappenden Signalen wie es hierbei der Fall sein kann, muss die Annahme getroffen werden, dass der entstehende Fehler durch die Überlappung der Integrale beider Anteile gleich ist. Dies bedeutet, dass das, was dem Integral des einen Signals bei der Ermittlung genommen wird, durch das Hinzufügen des anderen, überlappenden Signals kompensiert wird. In Abbildung 4.6 ist schematisch die Überlappung zweier Integrale dargestellt. Die schraffierten Flächen kompensieren sich hierbei jeweils.

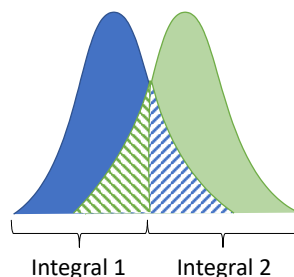
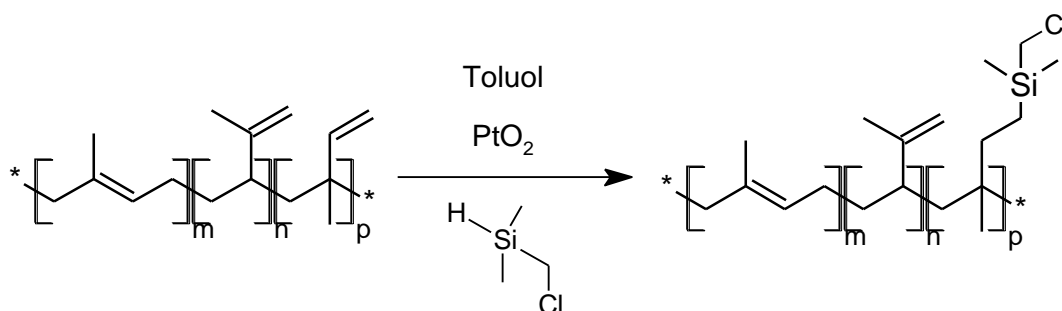


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der gegenseitigen Überlappung zweier Integrale und gegenseitiger Kompensation des Fehlers.

Damit dieses Problem nicht auftritt bzw. um eine tatsächlich quantitative Bestimmung der jeweiligen Verknüpfungsart zu ermöglichen, sind Basisliniengetrennte Signale notwendig wie sie jedoch nicht immer vorliegen. Hierzu wurde eine neue Methode entwickelt, um schrittweise Basislinien getrennte Signale zu erzeugen, die dann zur Bestimmung der Verknüpfungsanteile genutzt werden können.

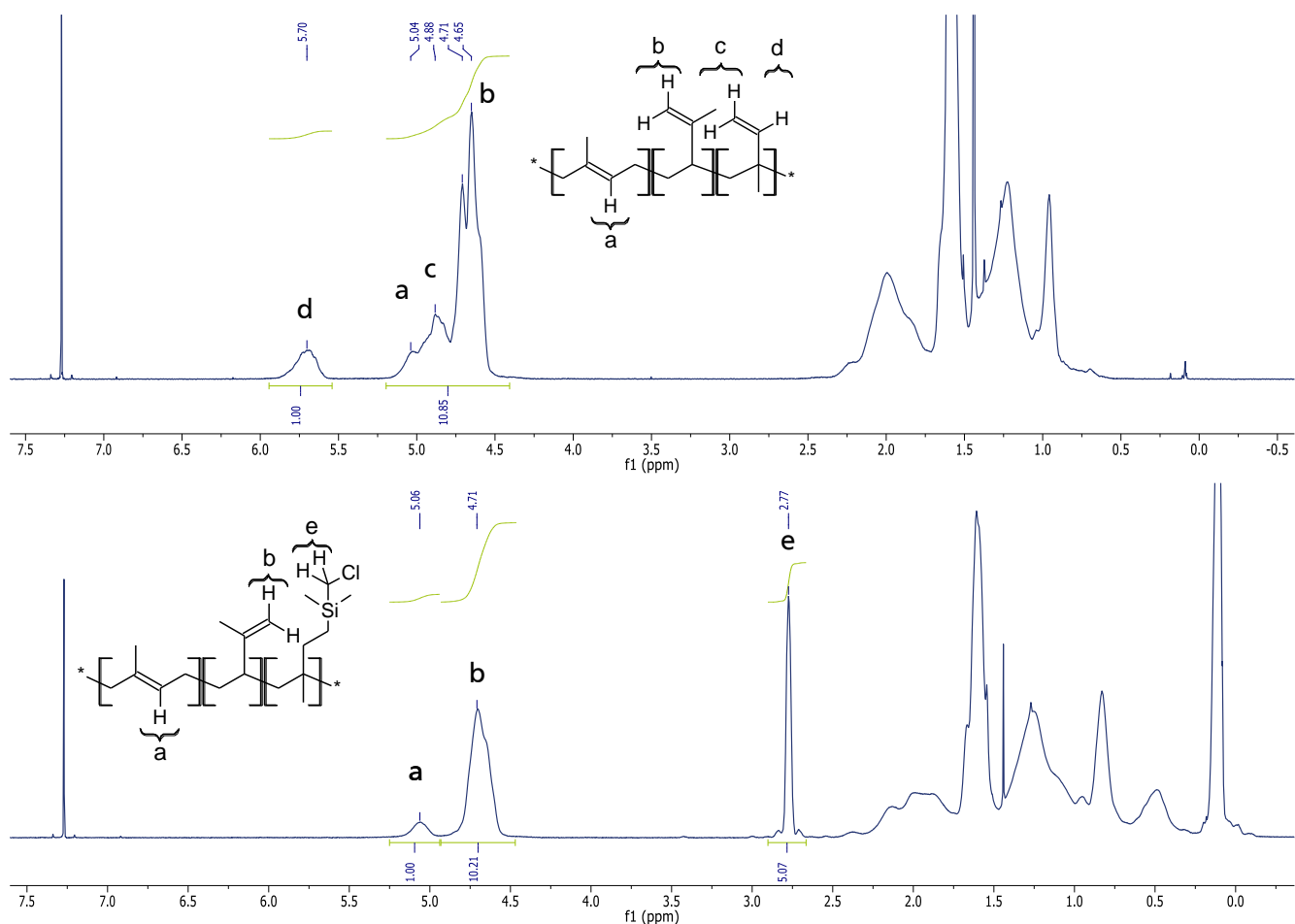
4.1.2. Funktionalisierung der Homopolymere mit Chlormethyl-dimethylsilan zur Bestimmung der Mikrostruktur

Bei der Bestimmung des Anteils an 1,2-, 3,4- und 1,4-verknüpftem Polyisopren aus den Integralen der ^1H -NMR-Spektroskopie besteht das Problem, dass sich die zur Bestimmung verwendeten Integrale stark überlagern können, was eine quantitative Bestimmung sehr erschwert. Um das bisherige Vorgehen zu überprüfen, zu optimieren und möglichst exakt das tatsächlich vorliegende Verknüpfungsverhältnis bestimmen zu können, wurde die hier vorgestellte, einfache Methode entwickelt. Mit Hilfe einer Hydrosilylierung mit Chlormethyl-dimethylsilan ist es synthetisch einfach möglich, durch Verwendung von Platindioxid als Katalysator, eine Funktionalisierung der 1,2-Polyisopreneinheiten zu erreichen. Je nach Reaktionsbedingungen können auch Teile der 3,4-verknüpften Segmente hydrosilyliert werden. Die hierbei verwendete Reaktion ist in Schema 4.2 gezeigt.



Schema 4.2: Reaktionsschema der Hydrosilylierung von Polyisopren mit Chlormethyl-dimethylsilan unter Verwendung von Platindioxid in Toluol.

In Abbildung 4.7 ist oben das ^1H -NMR-Spektrum des unfunktionalisierten Polyisoprens gezeigt und darunter das Spektrum desselben Polymers nach der Hydrosilylierung mit Chlormethyl-dimethylsilan.



Durch die vollständige Hydrosilylierung der 1,2-verknüpften Polyisoprenanteile wird nun erstmals die Integration der 1,4-verknüpften Polymersegmente zugänglich. Durch Normierung aller Signale entsprechend den sie hervorruhenden Protonen lässt sich schließlich aus der Differenz der Integrale der Signalintensitäten vor und nach der Funktionalisierung mit Chlormethyl-dimethylsilan der Anteil der jeweiligen Verknüpfungen berechnen. Aus den relativen Verhältnissen der drei Verknüpfungsarten kann nun, unter Zuhilfenahme des gemessenen Molekulargewichts, der absolute Anteil der jeweiligen Verknüpfungsarten bestimmt werden. Auf dieser Grundlage werden die Integralgrenzen entsprechend angepasst, um eine gute Übereinstimmung der klassischen Methode aus der Integration des ursprünglichen Spektrums mit den Ergebnissen der hier vorgestellten Methode zu erreichen. Diese überarbeiteten Integrale werden in die folgenden Gleichungen eingesetzt und der jeweilige Anteil der Verknüpfungsart erhalten. Im Falle von Basislinien-getrennten Signalen können diese direkt zur Bestimmung des jeweiligen Anteils der Verknüpfungsart genutzt werden wie es bei Polyisopren ohne 3,4-verknüpften Einheiten meist der Fall ist. Die Integralgrenzen müssen evtl. individuell an die Qualität des jeweiligen Spektrums angepasst werden.

$$\begin{aligned} \text{Integral}(4,6 - 4,9)/2 &= \text{rel. Int. } H(3,4 - PI) \\ \text{rel. Int. } H(3,4 - PI)/\text{Integral}(4,6 - 5,9) \times 2 &= \text{Anteil}(3,4 - PI) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Integral}(4,9 - 5,3) - 2 \times \text{Integral}(5,3 - 5,9) &= \text{rel. Int. } H(1,4 - PI) \\ \text{rel. Int. } H(1,4 - PI)/\text{Integral}(4,6 - 5,9) &= \text{Anteil}(1,4 - PI) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Integral}(5,3 - 5,9) &= \text{rel. Int. } H(1,2 - PI) \\ (\text{rel. Int. } H(1,2 - PI)) / \text{Integral}(4,6 - 5,9) \times 3 &= \text{Anteil}(1,2 - PI) \end{aligned}$$

Diese neue Methode ermöglicht es so erstmals, Basislinien-getrennte Signale von zwei der drei zu erzeugenden Verknüpfungsmuster in zwei voneinander abhängigen Spektrensätzen zu generieren. Dadurch ist es möglich,

- eine präzise Bestimmung des Verknüpfungsanteils aller Polyisoprenverknüpfungsarten zu erhalten, welches bisher derart noch literaturunbekannt ist,
- die Integrationsgrenzen auch sich überlagernder Signale präzise anzupassen, um dadurch eine einfache Bestimmung der Verknüpfungsanteile aller Polyisoprensegmente vorzunehmen.

Auf diesen Ergebnissen aufbauend werden im folgenden Kapitel die Ergebnisse der Synthese in Tetrahydrofuran als polares Lösungsmittel sowie Gemischen aus den beiden Lösungsmitteln Cyclohexan und Tetrahydrofuran gezeigt. Diese weisen teils sich deutlich überlappende Signale im ^1H -NMR-Spektrum auf.

4.1.3. Homopolymerisation von Isopren in verschiedenen Lösungsmitteln zur Anpassung der Materialien an die geforderten Eigenschaften der Grenzschicht (2)

Neben der Polymerisation von Isopren in reinem Cyclohexan wurde die Reaktion zudem analog in reinem Tetrahydrofuran sowie in Mischungen der beiden Lösungsmittel durchgeführt. In Abbildung 4.8 ist der zeitliche Verlauf des Molekulargewichtes gegen den jeweiligen Zeitpunkt der Probenentnahme aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Polymerisation schneller verläuft als die ansonsten analog durchgeführte Polymerisation in Cyclohexan. Weiterhin ist zu erkennen, dass trotz des polareren Lösungsmittels der lineare Verlauf der Reaktion weniger stark ausgeprägt ist als im Falle des unpolaren Lösungsmittels Cyclohexan. Da die unterschiedliche Reaktionsumgebung jedoch ein vollkommen anderes Produkt hervorbringt, ist ein direkter Vergleich der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten untereinander nur bedingt möglich.

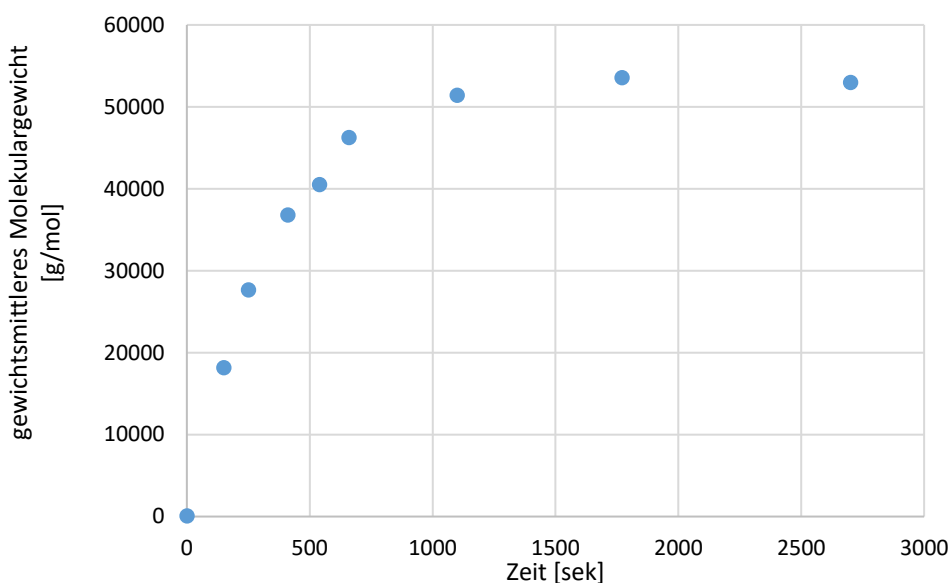


Abbildung 4.8: Aufgetragen sind das mittlere Molekulargewicht in [g/mol] gegen die Zeit des Abbruchs in Sekunden der jeweiligen Probe für die anionische Polymerisation von Isopren in Tetrahydrofuran.

In Abbildung 4.9 ist ein ^1H -NMR-Spektrum von vorwiegend 1,2-verknüpftem Polyisopren aus der Synthese in reinem Tetrahydrofuran mit Zuordnung der charakteristischen Signale gezeigt. Große Bereiche charakteristischer Signale überlagern sich bei einer chemischen Verschiebung von circa 5 ppm. Für das in Abbildung 4.9 gezeigte Spektrum wurde die zuvor beschriebene Methode angewendet, wodurch die Integrationsgrenzen, wie unten gezeigt, angepasst werden konnten. Nach dieser Anpassung gleichen sich die Fehler der Überlappungsintegrale gegenseitig hinreichend aus und es werden die in Abbildung 4.10 gezeigten Ergebnisse für die Polymerisation in Tetrahydrofuran erhalten.

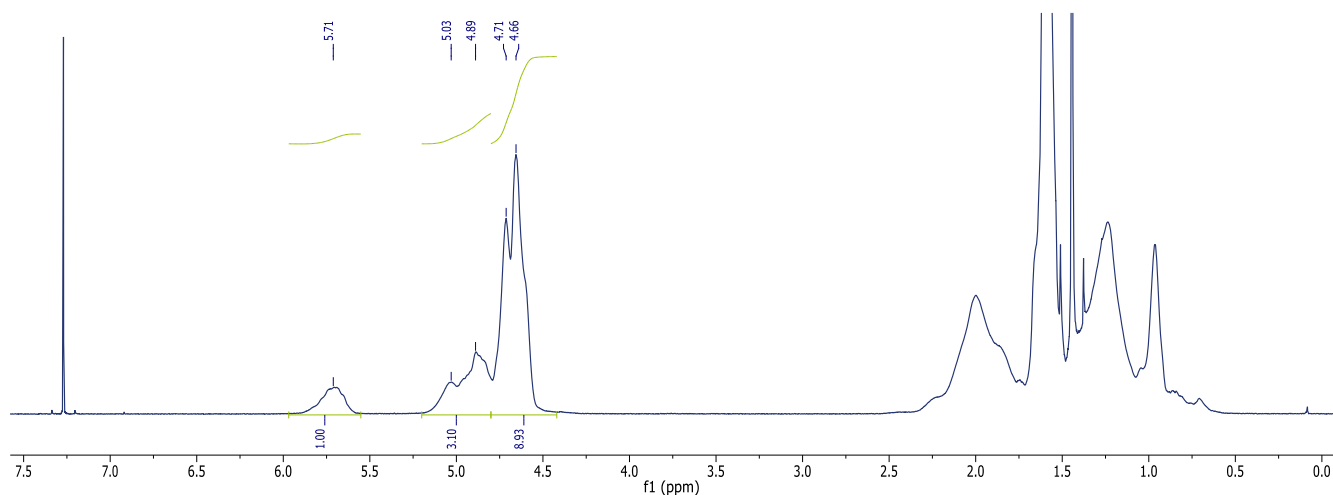


Abbildung 4.9: ^1H -NMR-Spektrum von Polyisopren mit hohem 1,2-verknüpften und 3,4-verknüpften Anteilen.

In Abbildung 4.10 ist der prozentuale Anteil der drei möglichen Seitenkettenverzweigungen für die anionische Polymerisation von Isopren in Tetrahydrofuran gezeigt. Ganz anders als bei der ansonsten analogen Polymerisation in unpolarem Cyclohexan ist hier zu erkennen, dass sich in den ersten Sekunden bis Minuten der Reaktion das Verhältnis der gebildeten Seitenkettenverknüpfungen stark verändern. Zu Beginn der Reaktion wird zunächst verstärkt die 1,4-verknüpfte Spezies des Polyisoprens gebildet, welche mit wachsender Kettenlänge immer weniger stark gebildet wird, bis sich bei etwa zehn

Minuten ein stabiles Verhältnis der drei Strukturen einstellt. Dieses bleibt über den restlichen Verlauf der Polymerisation mit einem Anteil von circa 50% 3,4-verknüpften, etwa 30% 1,2-verknüpften und entsprechend 20% 1,4-verknüpften Polymereinheiten nahezu konstant. Auch hier sind in Abbildung 4.11 die zugehörigen ^1H -NMR-Spektren gezeigt.

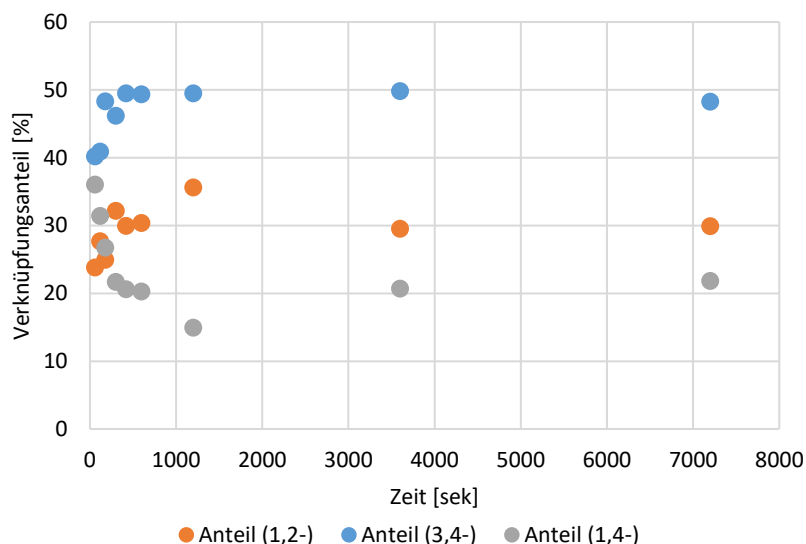


Abbildung 4.10: Aufgetragen sind der Verknüpfungsanteil der jeweiligen Struktur in % gegen die Zeit in Sekunden des Abbruchs der jeweiligen Probe für die anionische Polymerisation von Isopren in Tetrahydrofuran.

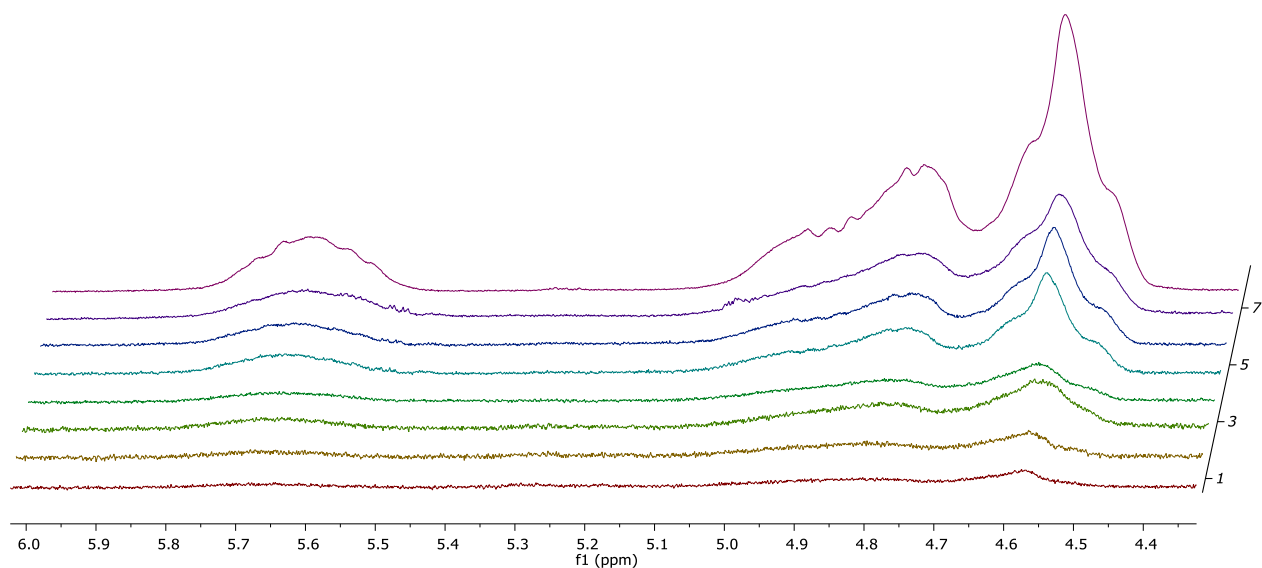


Abbildung 4.11: ^1H -NMR-Spektren der Verknüpfungsbestimmung der anionischen Polymerisation von Isopren in Tetrahydrofuran.

Auf den weiter oben beschriebenen Ergebnissen aufbauend wurde ebenfalls untersucht, bei welchem Verhältnis von Cyclohexan zu Tetrahydrofuran das entsprechende Verknüpfungsmuster erhalten wird, um daraus die gesuchte Verknüpfungsmodifikation gezielt synthetisieren zu können. Für die Funktionalisierung des zweiten Polyisopren-Blocks sollte dieser aus möglichst vielen Segmenten mit 1,2-verknüpften Polyisopreneinheiten bestehen. Diese Art der Verknüpfung ist erfahrungsgemäß besonders gut funktionalisierbar und wird wie in Abbildung 4.10 gezeigt, besonders stark in polarem Tetrahydrofuran gebildet. Da die ersten beiden Reaktionen der dreistufigen Polymerisation jedoch in unpolarem Cyclohexan durchgeführt wurden, musste für den dritten Block eine Polaritätsänderung

vorgenommen werden. Hierzu wurden verschiedene Stoffmengenverhältnisse der beiden Lösungsmittel als Reaktionsmedium für die anionische Polymerisation von Isopren eingesetzt und die entstandenen Polymere hinsichtlich ihrer Verknüpfungsanteile untersucht. In

Abbildung 4.12 sind die Ergebnisse hierzu dargestellt. Wie zu erwarten, erkennt man sehr gut, dass schon bei einem sehr geringen Anteil Tetrahydrofuran im Reaktionsmedium der Anteil des verzweigten, nicht 1,4-verknüpften Polyisoprens im Polymer stark ansteigt. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von HESTERWERTH, dass die Gesamtpolarität des Lösungsmittels eine große Rolle spielt und diese bereits durch geringe Zusätze polaren Lösungsmittels zu ansonsten unpolaren Lösungsmitteln stark beeinflusst wird.⁶⁸ Weiterhin ist zu erkennen, dass sich bei relativ geringem Anteil Tetrahydrofuran in Cyclohexan weitaus stärker 3,4-verknüpfte Polyisoprensegmente ausbilden. Ihr Anteil am Gesamtpolymer beträgt circa 70%. Hingegen wird das 1,2-verknüpfte Polyisopren mit <20% deutlich weniger gebildet als in reinem Tetrahydrofuran mit knapp 30%. Der Anteil des 1,4-verknüpften Polyisoprens verändert sich nur geringfügig auf <20%. Wegen der linearen Reaktionsführung zur Synthese des Triblockcopolymers ist es nicht möglich den dritten Polymerblock in reinem Tetrahydrofuran aufzubauen. Aus diesem Grund wird der zehnfache Überschuss des minimalen Tetrahydrofurananteils, welcher einen deutlichen Anteil an 1,2-verknüpften Polyisoprensegmenten hervorbringt, zur Synthese eingesetzt, um die Polarität des Reaktionsmediums entsprechend zu erhöhen.

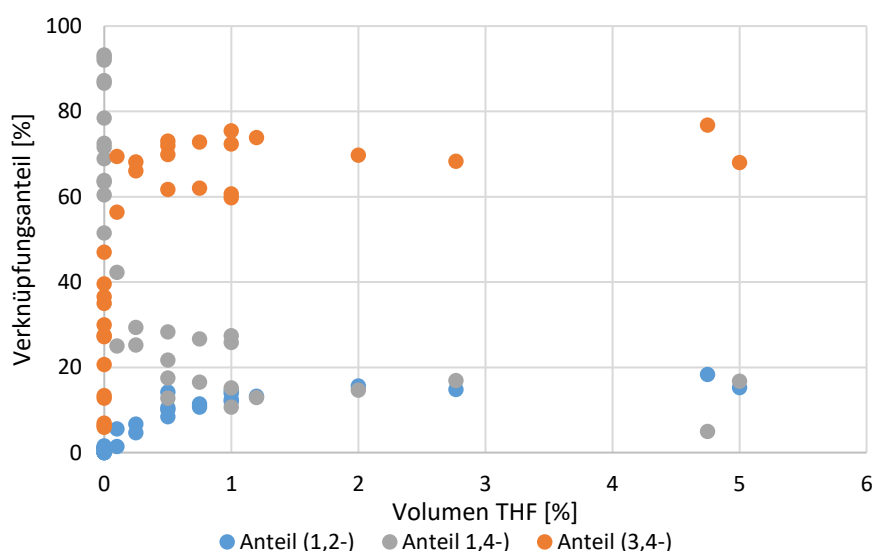


Abbildung 4.12: Aufgetragen sind der Anteil Tetrahydrofuran als polares Lösungsmittel in Cyclohexan gegen die jeweiligen Verknüpfungsanteile 1,2-, 3,4- und 1,4-Verknüpfung im erhaltenen Polyisopren.

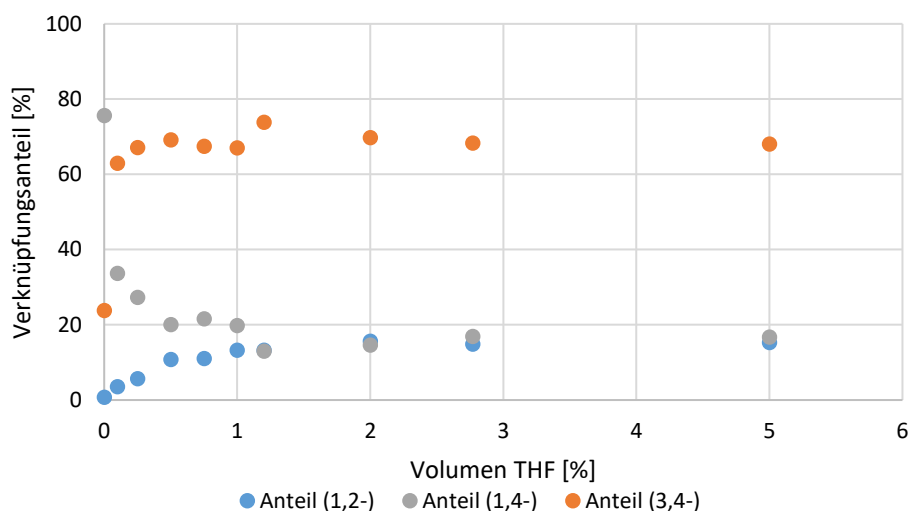


Abbildung 4.13: Aufgetragen sind der Anteil Tetrahydrofuran als polares Lösungsmittel in Cyclohexan gegen den jeweiligen Mittelwert aller im Rahmen dieser Untersuchung ermittelten Verknüpfungsanteile 1,2-, 3,4- und 1,4-Verknüpfungen im erhaltenen Polyisopren.

Damit liegt der Volumenanteil von Tetrahydrofuran in Cyclohexan für die Synthesen der Diblock- und Triblockcopolymere mit erhöhtem 1,2-verknüpften Anteilen wie in Abschnitt 6.2.3 und 6.2.4 beschrieben, bei 15%. Dadurch liegt die Polarität des Lösungsmittels deutlich oberhalb des Bereichs, in dem bevorzugt das lineare, 1,4-verknüpfte Polyisopren gebildet wird, jedoch noch unterhalb des Bereichs, in dem bis zu 30% 1,2-Polyisopren im Blockcopolymer vorliegt.

In Abbildung 4.14 sind die Ergebnisse der Anteile der jeweiligen im Polymer enthaltenen Seitenkettenverzweigung bei den nun angepassten Reaktionsbedingungen gezeigt. Der Anteil der 1,2-verknüpften Spezies nimmt im Verlauf der Reaktion nur leicht zu und pendelt sich schließlich bei circa 20% ein. Der Anteil 3,4-verknüpfter Einheiten steigt stark an und pendelt sich bei circa 70% ein. Entsprechend liegt der Anteil von 1,4-verknüpftem Polyisopren am Ende der Reaktion bei circa 10%. Die Ergebnisse für sehr kurze Reaktionszeiten sind hier jedoch nur eingeschränkt aussagekräftig, da bei der Bestimmung der Integrale bei einer chemischen Verschiebung von circa 5,6 ppm das Signal der 1,2-verknüpften Polyisopreneinheiten durch die Signale des Monomers in diesem Bereich überlagert ist. Dadurch erscheint dieses Integral größer und durch die oben beschriebene Berechnung werden ungenaue Werte erhalten. Dazu sind in Abbildung 4.15 die ^1H -NMR-Spektren der Verknüpfungsbestimmung gezeigt.

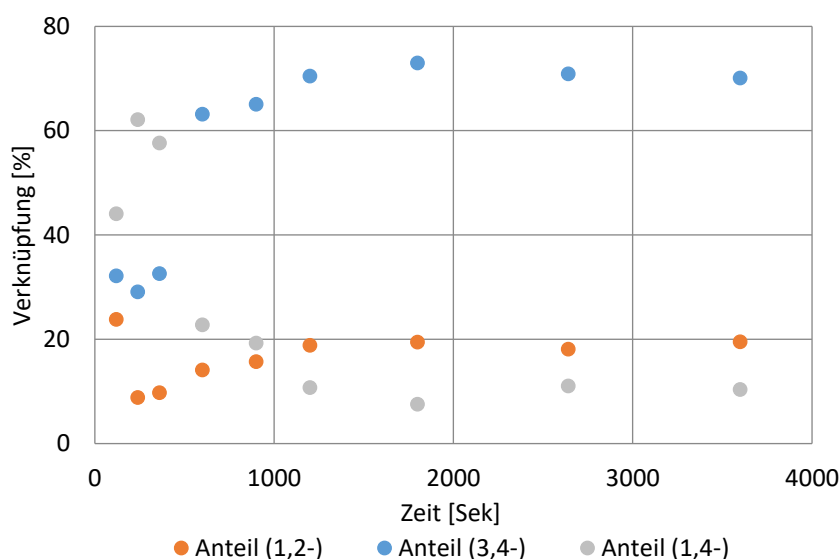


Abbildung 4.14: Aufgetragen sind der Verknüpfungsanteil der jeweiligen Struktur in % gegen die Reaktionszeit in Sekunden der Polymerisation der jeweiligen Probe für die anionische Polymerisation von Isopren in Cyclohexan mit einem Volumenanteil von 15% Tetrahydrofuran.

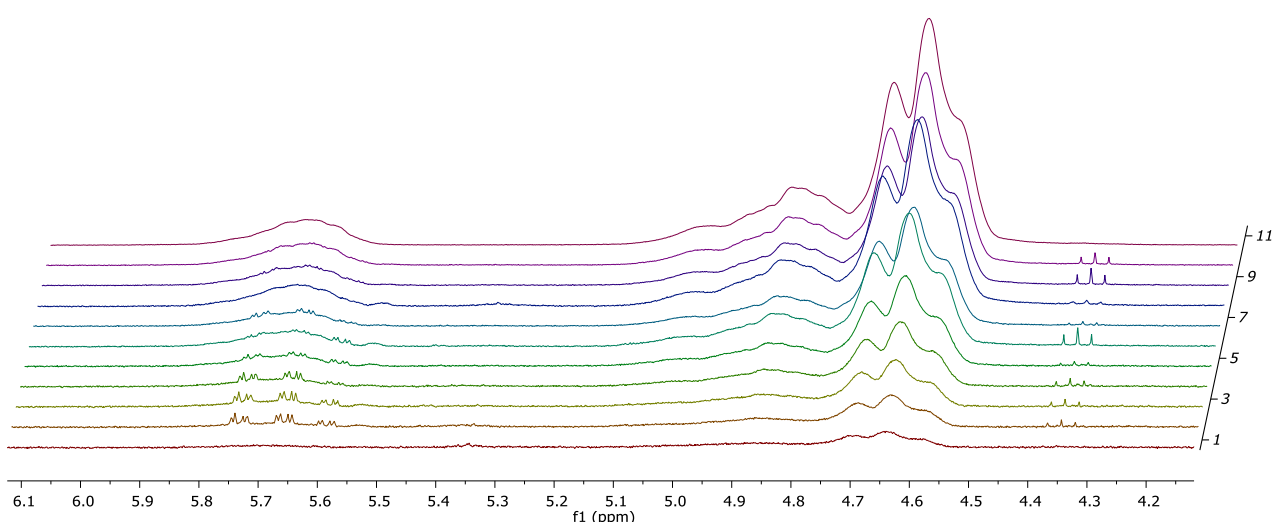


Abbildung 4.15: ^1H -NMR-Spektren der Verknüpfungsbestimmung der anionischen Polymerisation von Isopren in Cyclohexan mit einem Volumenanteil von 15% Tetrahydrofuran.

Auf Grundlage der gewonnenen Daten wurden die Reaktionsparameter für die Synthese des Basispolymers zur Funktionalisierung formuliert. Die Resultate der verschiedenen Bestimmungen des Verknüpfungsmusters in den reinen Lösungsmitteln Cyclohexan und Tetrahydrofuran sowie im Lösungsmittelgemisch aus 85% Cyclohexan und 15% Tetrahydrofuran sind in Tabelle 4-2 dargestellt.

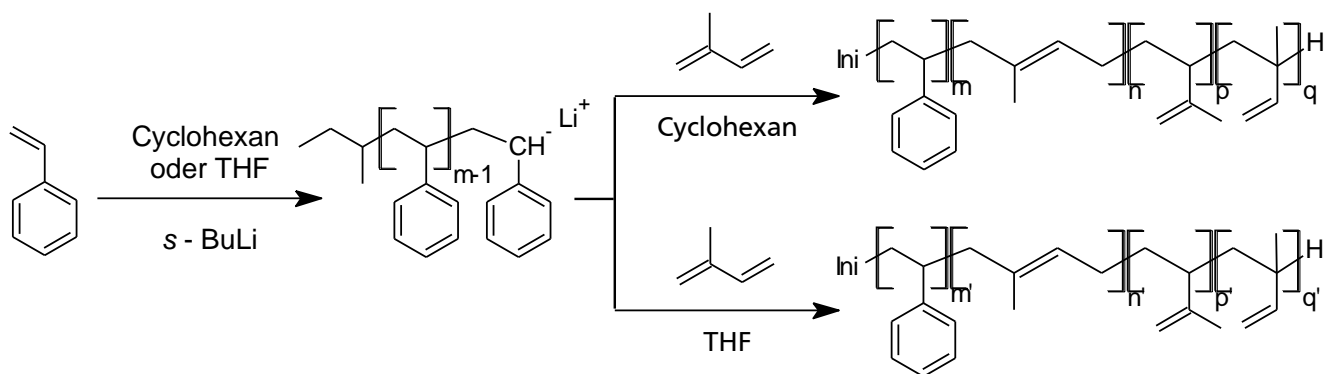
Tabelle 4-2: Erhaltene Verknüpfungsanteile unterschiedlicher Polyisoprenspezies nach der anionischen Polymerisation in den jeweiligen Lösungsmitteln. Weitere Reaktionsdetails in Abschnitt 6.2.2.

Lösungsmittel	Verknüpfungsanteile		
	1,4-Polyisopren	3,4-Polyisopren	1,2-Polyisopren
Cyclohexan	>80%	10-15%	<5%
Tetrahydrofuran	20%	50%	30%
85% Cyclohexan / 15% Tetrahydrofuran	~10%	70%	~20%

Auf Grundlage der gewonnenen Daten lässt sich keine einheitliche Reaktionsordnung für die Synthese von Polyisopren in verschiedenen Lösungsmitteln feststellen. Daher muss davon ausgegangen werden, dass die Reaktionspfade über komplexere Zwischenstufen, oder stark beeinflusst von der Umgebung des reaktiven Kettenendes, verlaufen. Da bekannt ist, dass die Polarität des Lösungsmittels einen starken Einfluss auf das resultierende Verknüpfungsmuster hat, liegt die Vermutung nahe, dass bestimmte Übergangszustände favorisiert auftreten können. Wie sich auch gezeigt hat, ist die Größe des bereits gebildeten Polymers ebenso ein Faktor, der sich auf die Energie des Übergangszustandes und damit auf den Verlauf der Reaktion auswirkt. Nicht zuletzt stellt das Makromolekül selbst, durch seine räumliche Nähe zum Kettenende, ein nicht unerhebliches sterisches Hindernis dar, welches Einfluss auf die Reaktivität des Kettenendes ausübt. Um den genauen Mechanismus der Reaktion vollständig aufzuklären, sind weitere Untersuchungen in anderen Lösungsmitteln und anderen Lösungsmittelgemischen notwendig wie sie im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht ausgeführt werden. Die hier gezeigten Ergebnisse der anionischen Polymerisation von Isopren in Cyclohexan mit einem Tetrahydrofurananteil von 15% bestätigen die Realisierung von circa 20% 1,2-verknüpften Polyisopreneinheiten im Polymer. Dies ermöglicht eine lineare, sequenzielle Reaktionsführung zur Synthese eines Blockcopolymers mit unterschiedlich verknüpften Polymersegmenten. Die Ergebnisse hierzu werden im nun folgenden Abschnitt beschrieben.

4.1.4. Synthese von Diblock- und Triblockcopolymeren aus Polystyrol und Polyisopren

Durch die vorangegangenen Ergebnisse ist es nun möglich, gezielt Polyisoprensegmente mit bestimmten Anteile der jeweiligen Verknüpfungsarten zu generieren und zu quantifizieren. In diesem Abschnitt der vorliegenden Arbeit wird verstärkt auf die Synthese von Polymeren mit zwei oder mehr Blöcken unterschiedlicher Verknüpfungsanteile eingegangen. Die Herausforderung hierbei war die gezielte Synthese des angestrebten Verknüpfungsverhältnisses und Molekulargewichts bei der Zugabe der polaren Lösungsmittelkomponente im Zuge der sequenziellen anionischen Polymerisation. Die in diesem Abschnitt diskutierten Ergebnisse basieren auf den in den vorangegangenen Kapiteln 4.1.1 bis 4.1.3 gefundenen Daten. In Schema 4.3 ist die Reaktionsführung der zentralen Polymerisation dieser Arbeit gezeigt. Die Wahl des Lösungsmittels für die sequenzielle anionische Copolymerisation von Isopren hat wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben, einen maßgeblichen Einfluss auf die Mikrostruktur im resultierenden Blockcopolymer. Je nach Wahl des Lösungsmittels wird ein Blockcopolymer mit hohem 1,4-verknüpftem oder mit niedrigem 1,4-verknüpftem Anteil erhalten.



Schema 4.3: Anionische Polymerisation von Isopren in unterschiedlichen Lösungsmitteln mit Polystyrylanion als Makroinitiator der Reaktion. Je nach Lösungsmittelkombination werden verschiedene Verknüpfungsmuster des Polyisoprenabschnitts erhalten.

Die Synthese des Polyisoprenblockcopolymers mit einem Polystyrylanion als Makroinitiator verlief in den untersuchten Lösungsmittelpaarungen sehr gut. Durch die Verwendung von ausschließlich unpolarem Cyclohexan als Lösungsmittel lässt sich ein Blockcopolymer mit hohem 1,4-verknüpften Polyisoprenanteil herstellen. Um jedoch gut zugängliche olefinische Seitengruppen am Polymer zu erzeugen stellt die Synthese in polarem Lösungsmittel einen besseren Weg dar. Hier ist jedoch bei der Herstellung des Makroinitiators aus Styrol und *s*-Buthyllithium zu beachten, dass diese Reaktion bei niedrigen Temperaturen oder durch Zutropfen von Styrol in die Initiatorlösung erfolgt. Das dadurch erhaltene Blockcopolymer aus Polystyrol und Polyisopren besitzt hohe 1,2- und 3,4-verknüpfte Anteile, die für Folgereaktionen gut zugänglich sind. In Abbildung 4.16 ist oben ein ^1H -NMR-Spektrum eines fertigen Polystyrol-*block*-Polyisoprens gezeigt. Bei einer chemischen Verschiebung von 7,2 ppm bis 7,8 ppm sind die charakteristischen Signale der Polystyrolseinheiten zu erkennen und von 4,8 ppm bis 5,5 ppm die der unterschiedlichen Polyisopreneinheiten. Das hier gezeigte Spektrum weist einen hohen Anteil 1,4-verknüpften Polyisoprens auf, was an den basisliniengetrennten Signalen bei 4,8 ppm und 5,1 ppm zu erkennen ist. Anders hingegen ist in Abbildung 4.16 unten ein Polystyrol-*block*-Polyisopren mit hohem 3,4-verknüpften und 1,2-verknüpften Anteil gezeigt, was an den charakteristischen Signalen bei einer chemischen Verschiebung von 4,9 ppm und 5,5 ppm zu erkennen ist.

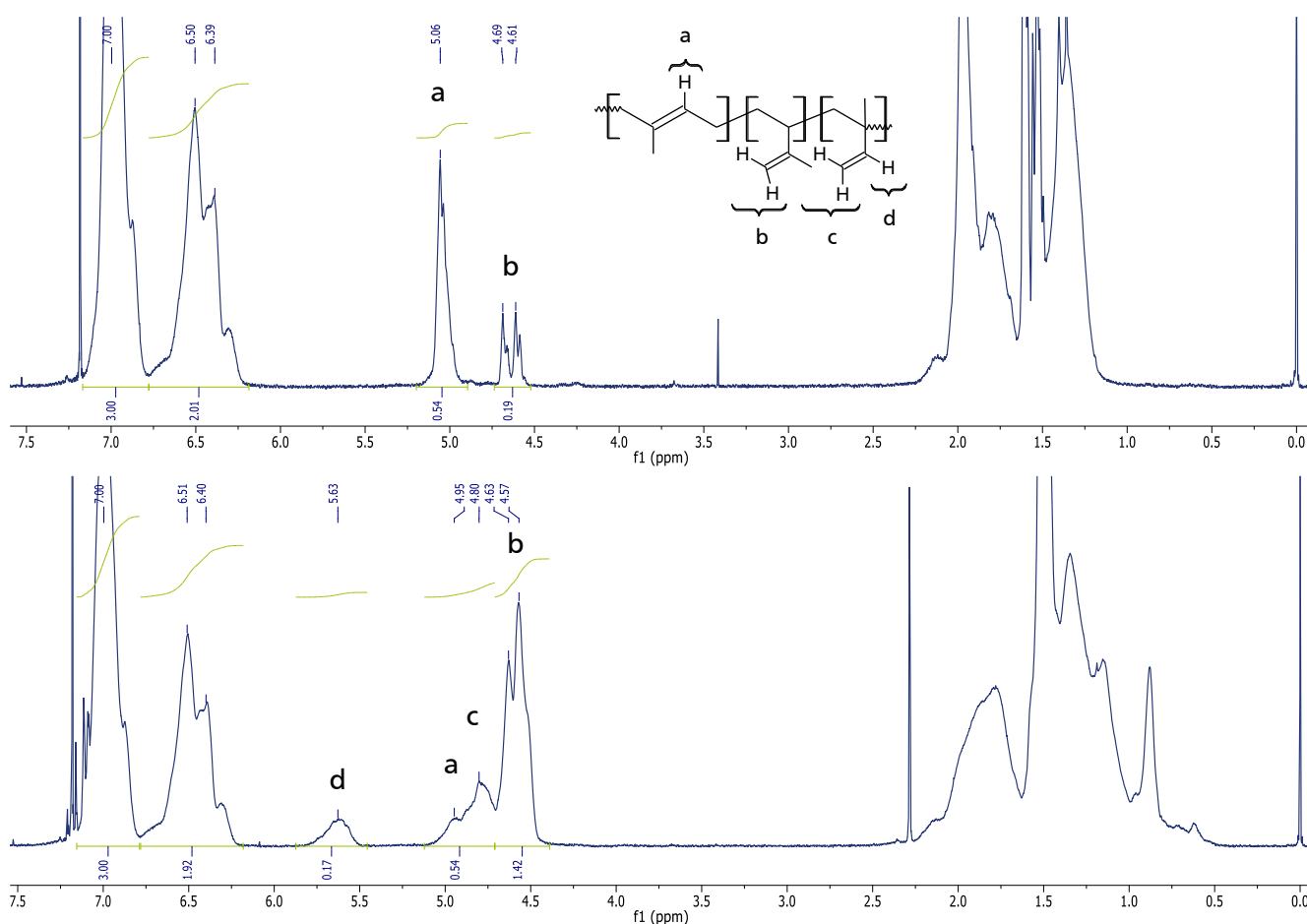
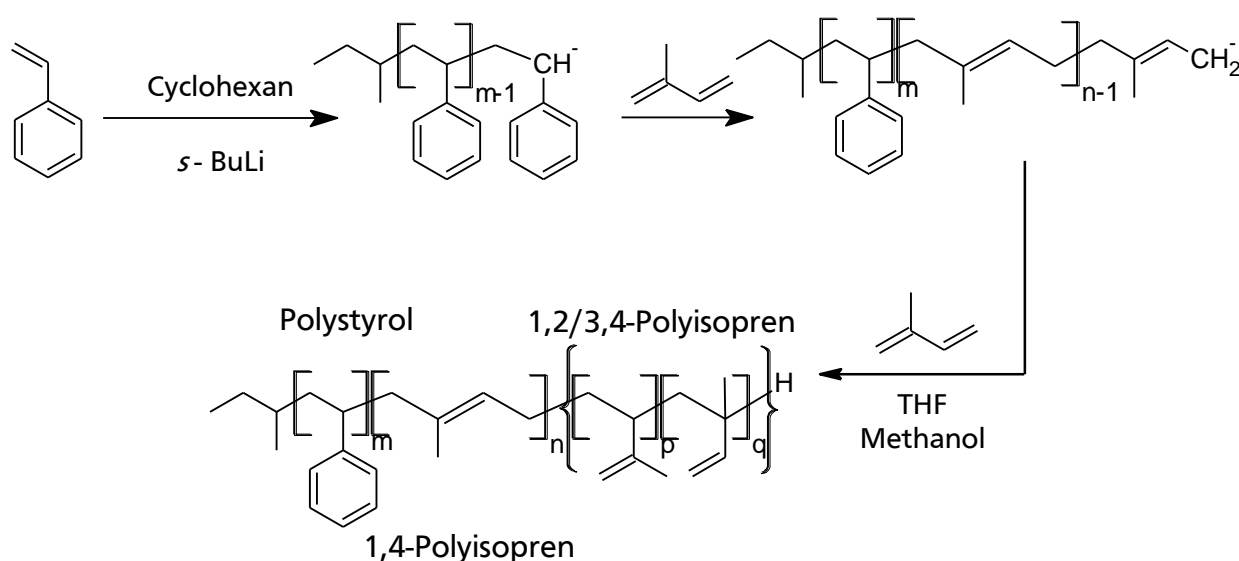


Abbildung 4.16: Oben ^1H -NMR-Spektrum eines Polystyrol-*block*-Polyisoprens nach Schema 4.3 in Cyclohexan mit hohem 1,4-verknüpften Polyisoprenanteil; unten: ^1H -NMR-Spektrum eines Polystyrol-*block*-Polyisoprens nach Schema 4.3 in Tetrahydrofuran mit hohem 1,2-verknüpften und 3,4-verknüpften Polyisoprenanteil.

Das angestrebte Präpolymer, welches für die Funktionalisierung zur Verfügung stehen soll, besteht aus drei Blöcken. Zunächst liegt ein Block Polystyrol zur Vermischung mit dem Matrixpolymer vor. Daran angebunden kommt ein Block 1,4-verknüpftes Polyisopren zur Aufnahme von Deformationsenergie bzw. Schlagzähmodifizierung der Grenzschicht. Als abschließender, dritter Block soll ein aus stark 1,2- und 3,4-verknüpftem Polyisopren bestehender Block folgen. Dieser dritte Block ist wegen des hohen Anteils an olefinischen Seitenketten gut zu funktionalisieren und stellt schließlich die Anbindung an das Glassubstrat sicher.

Die Synthese des Mittelblocks bedingt in einer linearen Versuchsdurchführung, dass die Synthese des Polystyrylanion-Makroinitiators zunächst in Cyclohexan erfolgt. Dadurch ist die Polarität des Lösungsmittels bereits für die Synthese des bevorzugt 1,4-verknüpften Polyisoprenblocks korrekt eingestellt. In einem weiteren Schritt wird dann, mit Zugabe von Tetrahydrofuran zur noch reaktiven Spezies des Blockcopolymers, die Polarität des Lösungsmittels verändert und bei erneuter Zugabe von Monomer die Reaktion weitergeführt. Durch die Änderung der Polarität ergibt sich der dritte Block mit verstärkt 1,2- und 3,4-verknüpftem Polyisopren. Schema 4.4 zeigt die sequenzielle Synthese des Triblockcopolymers. Wie hier gezeigt, kann durch Variation des Lösungsmittels im Zuge der Reaktion in einer dreistufigen Synthese zunächst Polystyrol, dann Polystyrol-*block*-1,4-Polyisopren und schließlich Polystyrol-*block*-1,4-Polyisopren-*block*- 1,2/3,4-Polyisopren hergestellt werden. Die Bezeichnungen stehen hier jeweils nur für die bevorzugt gebildete Struktur der jeweiligen Polyisoprenblöcke.



Schema 4.4: Reaktionsschema zur anionischen Polymerisation von Styrol und Isopren in unpolarem Lösungsmittel und anschließendem Lösungsmittelwechsel zu polarem Lösungsmittel zur weiteren Polymerisation des zweiten Polyisoprenblocks hin zum Triblockcopolymer. Dargestellt sind jeweils die hauptsächlich in den entsprechenden Lösungsmitteln gebildeten Verknüpfungen, wobei in jedem der Polyisoprenblöcke alle drei Verknüpfungsarten anteilig vorhanden sein können.

In Abbildung 4.17 sind exemplarisch die ^1H -NMR-Spektren der gesamten Reaktionstriade zur in Schema 4.4 beschriebenen Vorgehensweise gezeigt. Oben ist das ^1H -NMR-Spektrum des ersten Blocks, bestehend aus Polystyrol, dargestellt. Es sind deutlich die Signale der aromatischen Protonen des Styrolrings bei einer chemischen Verschiebung von 6,2 ppm bis 7,4 ppm zu erkennen. Ein Vergleich mit Literaturdaten bestätigt diese Zuordnung.^{41, 106}

Darunter ist das ^1H -NMR-Spektrum des Diblockcopolymers aus Polystyrol und Polyisopren dargestellt. Zu den bereits im oberen Teil der Abbildung gezeigten Signalen des Polystyrols sind zwei weitere Signale bei einer chemischen Verschiebung von 5,1 ppm und 4,7 ppm hinzugekommen. Das Signal bei einer

chemischen Verschiebung von 5,1 ppm wird durch das Proton der in unpolaren Lösungsmitteln bevorzugt synthetisierten 1,4-verknüpften Polyisoprenstruktur hervorgerufen. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 4,7 ppm wird durch die in unpolaren Lösungsmitteln nur stark reduziert gebildete 3,4-verknüpfte Polyisoprenstruktur hervorgerufen. Durch Integration der Signalfäche und Normierung auf die die Signale hervorrufende Protonenanzahl kann das Verhältnis zwischen 1,4-verknüpften und 3,4-verknüpften Polyisopreneinheiten im Blockcopolymer bestimmt werden.

Das untere ^1H -NMR-Spektrum zeigt das Triblockcopolymer aus Polystyrol und sowohl dem Polyisoprenblock mit hohem 1,4-verknüpftem Anteil, als auch dem Polyisoprenblocks mit hohem 3,4-verknüpftem Anteil. Hier kommen neue Signale bei einer chemischen Verschiebung von 4,7 ppm und 5,7 ppm hinzu, die durch die entsprechenden 1,2-verknüpften bzw. 3,4-verknüpften Polyisoprenstrukturen erzeugt werden. Zudem sind die zuvor getrennt vorliegenden Signale der 1,4-verknüpften und 3,4-verknüpften Polyisoprenstrukturen von zwei Protonen der 1,2-verknüpften Polyisoprenstruktur überlagert. Bei einer chemischen Verschiebung von 5,0 ppm befinden sich die Signale der 1,4-verknüpften Polyisopreneinheiten und bei einer chemischen Verschiebung von 4,7 ppm diejenigen der 3,4-verknüpften Polyisopreneinheiten. Durch Vergleich mit den in Abschnitt 4.1.2 gewonnenen Ergebnissen können die Grenzen der Integration der Signalfächen entsprechend angepasst werden. Eine anschließende Normierung auf die die Signale hervorrufende Anzahl der Protonen ermöglicht es, das Verhältnis zwischen 1,4-verknüpften, 3,4-verknüpften und 1,2-verknüpften Polyisopreneinheiten im Polymer zu bestimmen. Aus den Ergebnissen der Analyse des Diblockcopolymers aus Polystyrol und Polyisopren kann anschließend das Verknüpfungsverhältnis des zweiten Polyisoprenblocks im Triblockcopolymer bestimmt werden.

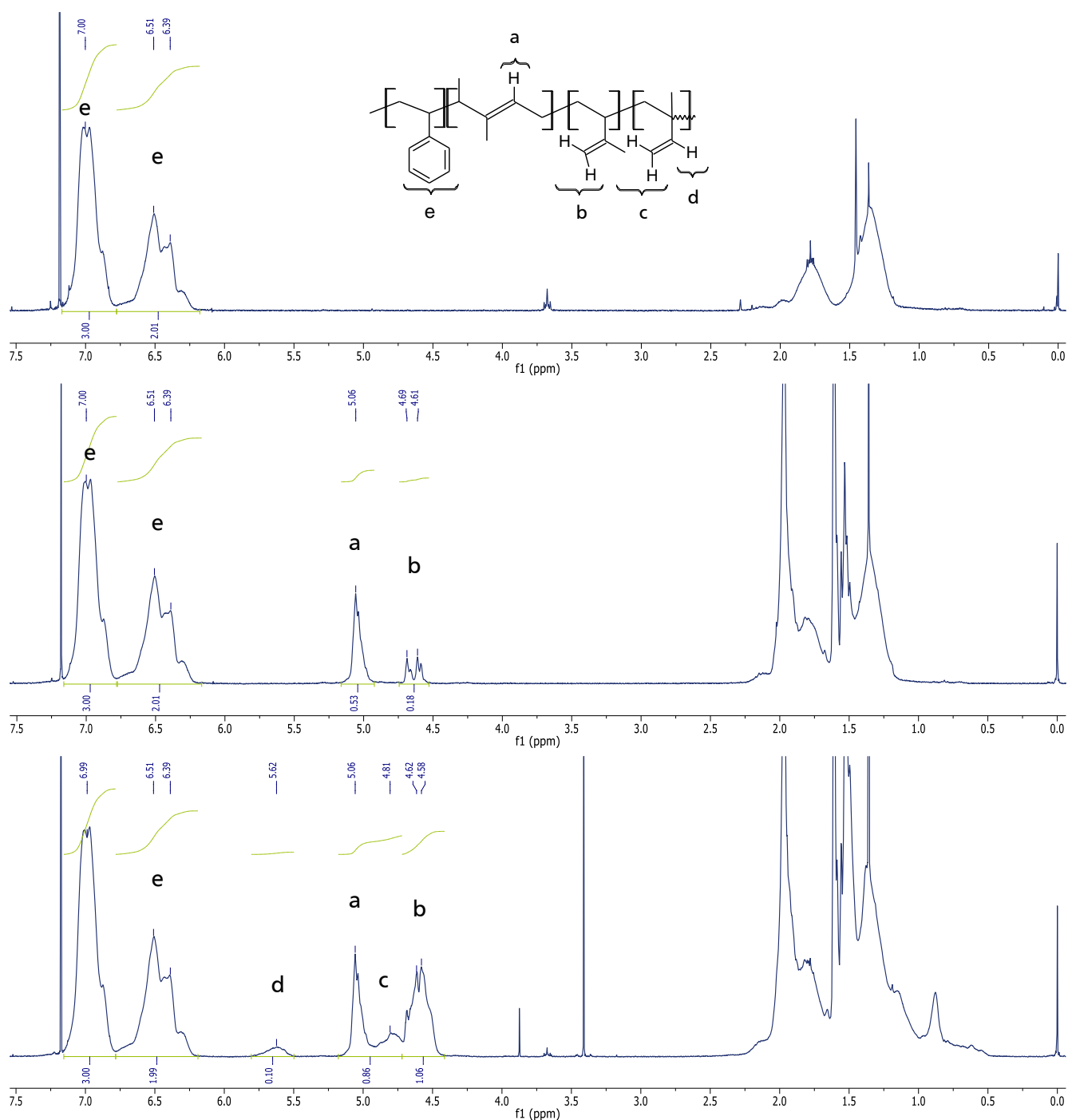


Abbildung 4.17: Oben: ^1H -NMR-Spektrum des ersten Blocks bestehend aus Polystyrol; mitte: ^1H -NMR-Spektrum des Diblockcopolymers nach der Umsetzung mit Isopren in unpolarem Lösungsmittel; unten: ^1H -NMR-Spektrum des Triblockcopolymers nach erneuter Umsetzung mit Isopren in polarem Lösungsmittel und Abbruch mit Methanol.

In Abbildung 4.18 ist zusätzlich die Überlagerung der drei Molekulargewichtsbestimmungen der jeweiligen Teilabschnitte aus Polystyrol, Polystyrol und Polyisopren und Polystyrol mit zwei unterschiedlich verknüpften Polyisoprensegmenten gezeigt.

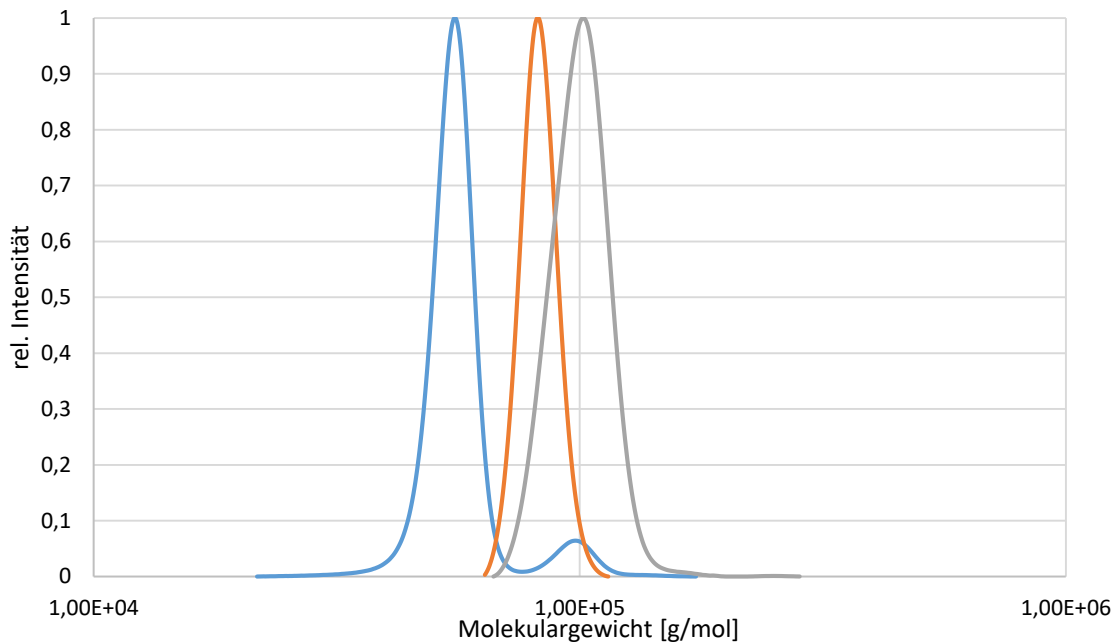


Abbildung 4.18: Überlagerung der Molekulargewichtsverteilung der drei Stufen der sequenziellen anionischen Blockcopolymerisation; blau: erster Block aus Polystyrol; orange: Diblockcopolymer aus Polystyrol und Polyisopren in unpolarem Lösungsmittel polymerisiert; grau: Triblockcopolymer aus Polystyrol, Polyisopren und erneut Polyisopren in polarem Lösungsmittel polymerisiert.

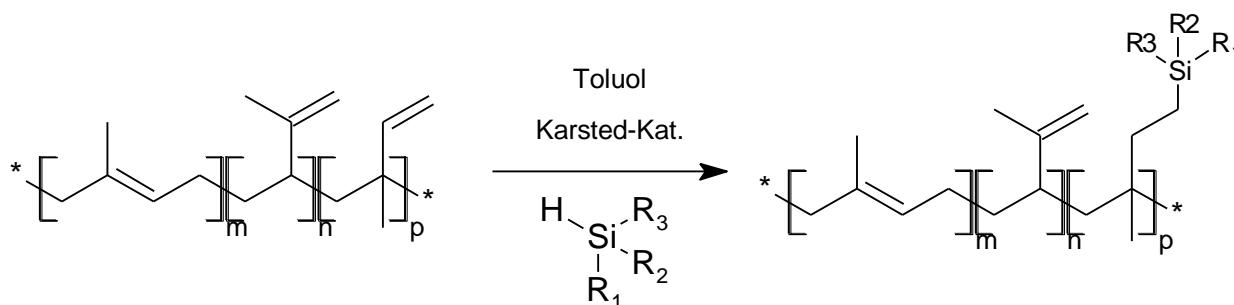
Somit konnte der Nachweis der erfolgreichen Synthese des Triblockcopolymers aus Polystyrol und Polyisopren mit den folgenden drei Polymerblöcken erbracht werden:

- Polystyrolblock, um eine gute Mischbarkeit zum Matrixpolymer (Polystyrol) zu gewährleisten
- 1,4-Polyisoprenblock zur Aufnahme von Deformationsenergie (Schlagzähwirkung)
- 1,2-Polyisopren, um eine anschließende Funktionalisierung zu ermöglichen
- 3,4-Polyisopren, um nach der Anbindung an ein Glassubstrat eine intermolekulare Vernetzung durchführen zu können (Vulkanisierung)

Indem ein Lösungsmittelwechsel im Verlauf der Synthese ohne Abbruch der lebenden anionischen Polymerisation erfolgreich durchgeführt wurde, war es möglich, linear ein Triblockcopolymer mit unterschiedlichen Eigenschaften in allen drei Segmenten herzustellen. Nach der Funktionalisierung wird jeder der drei Blöcke die Stabilität und Widerstandsfähigkeit des Kompositmaterials, wofür es designt ist, unterstützen. Zunächst wurde nur auf die Herstellung des Polymers eingegangen, welches jedoch, um eine starke Anbindung an ein Glassubstrat zu ermöglichen, noch funktionalisiert werden muss. Im folgenden Abschnitt 4.1.6 werden die Ergebnisse der Funktionalisierung dargestellt und in den Abschnitten 4.2.1 und 4.2.3 die Anbindung an flache und faserartige Glassubstrate beschrieben. Um die Haftung des Polymers zu Glassubstraten zu erhöhen, wurden die zugänglichen Seitenketten mit Ethoxysilan-Gruppen versehen. Diese sind in der Lage, kovalent an eine Glasoberfläche anzubinden und so eine starke Verbindung zwischen Polymer und Glas zu generieren. Da das Polymer über eine erhöhte Anzahl frei zugänglicher vinyllischer Doppelbindungen verfügt, wurde die Hydrosilylierung als zielführende Reaktion eingestuft und entsprechend eingesetzt.

4.1.5. Hydrosilylierung der synthetisierten Polyisoprene zur Anbindung an die zu untersuchenden Substrate

Zur Funktionalisierung des dritten Blocks mit hohem 1,2-verknüpftem Polyisoprenanteil wurde die in Schema 4.5 dargestellte Synthese verwendet. Zunächst wurden jedoch verschiedene bekannte Katalysatorsysteme getestet.



Schema 4.5: Reaktionsschema der Hydrosilylierung von Polyisopren mit verschiedenen substituierten Silanen unter Verwendung eines platinbasierten Karstedt-Katalysatorsystems in Toluol. R_1, R_2, R_3 = Alkyl-, Chlorid-, Ethoxy-Reste.

Im Zuge der Untersuchungen wurden sowohl unterschiedliche Katalysatoren als auch unterschiedlich substituierte Silanverbindungen auf ihre Eignung getestet. Hierbei hat sich gezeigt, dass bei der Hydrosilylierung mit Platindioxid (PtO_2) und Platin auf Kohle ($Pt(C)$) als Katalysator bei gleichzeitiger Verwendung von Ethoxysilanen bzw. Chlorsilanen keine zufriedenstellenden Ergebnisse erhalten wurden. Die Synthesen verliefen in allen Fällen entweder unter Bildung eines vergelerten, unlöslichen Produkts oder ohne jeglichen Umsatz. Das Vergelen der Reaktionskomponenten deutet darauf hin, dass sich Teile der zahlreichen, substituierten Polymerketten miteinander verbunden oder stark miteinander assoziiert vorliegen.

Da das für die Funktionalisierung von Polyisopren mit Chlormethyl-dimethylsilan verwendete Katalysatorsystem nicht unmittelbar übertragen werden konnte, wurde versucht, durch Variation der katalytischen Spezies die Hydrosilylierung dennoch zu ermöglichen. Hierzu wurde das von KARSTEDT eingeführte Katalysatorsystem aus Platin und Divinyl-tetramethyl-disiloxan (KARSTEDT-Kat.) eingesetzt.⁸⁵ In Abbildung 4.19 ist die Struktur des verwendeten Katalysators dargestellt.¹⁰⁷ Bereits zuvor in Abschnitt 2.3 wurde der zu Grunde liegende Katalysezyklus der Hydrosilylierung erläutert.

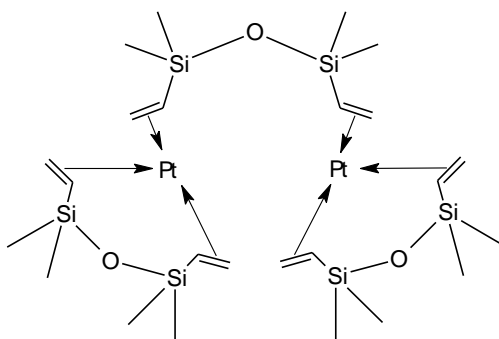
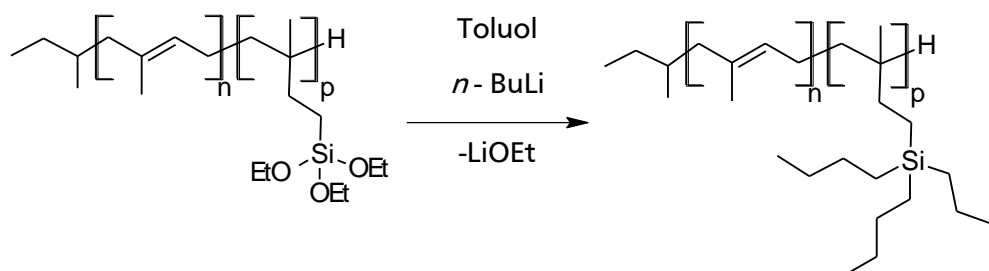


Abbildung 4.19: Struktur des verwendeten KARSTEDT-Katalysators zur selektiven Hydrosilylierung der 1,2-verknüpften Strukturelemente im Polyisopren.¹⁰⁸

Durch die Verwendung des KARSTEDT-Katalysators in Kombination mit elektronenarmen Silanverbindungen war es so möglich, die vinylischen Seitenketten von 1,2-verknüpften Polyisoprensegmenten zu funktionalisieren. Um die erfolgreiche Umsetzung zu bestätigen, sollten ^1H -NMR-Spektren der Reaktionsprodukte aufgenommen werden. Da sich die Abtrennung der mit Ethoxy- und Chlorsilanen funktionalisierten Polymere als zunehmend schwierig erwies, wurde diese durch Überführen in eine weitaus stabilere Form realisiert. Um ein Vernetzen der reaktiven Silanfunktionalitäten zu vermeiden, wurde das funktionalisierte Polymer direkt im Anschluss an die Hydrosilylierung zunächst mit einem Überschuss an *n*-Butyllithium umgesetzt um damit die reaktiven Chlor- bzw. Ethoxyfunktionen durch unreaktive Alkylseitenketten zu ersetzen. Durch diese in Schema 4.6 gezeigte Methode konnte eine einfach zugängliche und stabile Analyseform der funktionalisierten Polymere erreicht werden.



Schema 4.6: Umsetzung des hydrosilylierten Triblockcopolymers mit *n*-Butyllithium.

Da jedoch die dadurch entstehenden Butylseitenketten im ^1H -NMR-Spektrum nicht eindeutig vom Alkylgerüst des Polymerrückgrades zu differenzieren sind, konnte auch hier keine eindeutige Aussage getroffen werden.

Um jegliche Hydrolyse und Vernetzungen des hydrosilylierten Polymers zu unterbinden, wurde die Reaktion mit Diethoxymethylsilan in Anwesenheit des KARSTEDT-Katalysators in einer Glovebox in deuteriertem Toluol durchgeführt. So konnte ein Spektrum direkt aus der Reaktionslösung aufgenommen werden. Da der Katalysator jedoch in nicht deuteriertem Toluol gelöst vorlag, wurde durch Vakuumtrocknung und anschließendes Aufnehmen in deuteriertem Toluol eine für ^1H -NMR-Spektroskopie geeignete Umgebung geschaffen.

In Abbildung 4.20 ist oben ein Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums des unfunktionalisierten Polyisoprens in deuteriertem Chloroform, welches durch anionische Polymerisation in polarem Lösungsmittel hergestellt wurde, gezeigt. Darunter ist in Abbildung 4.21 der gleiche Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums des nach Schema 4.5 mit Diethoxymethylsilan funktionalisierten Polyisoprens in deuteriertem Toluol dargestellt.

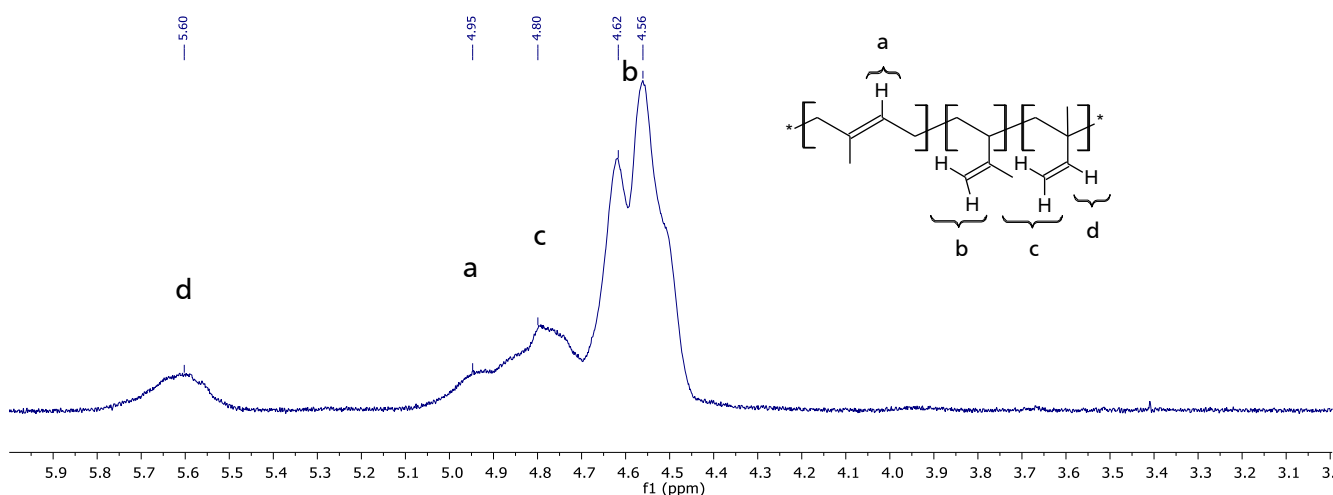


Abbildung 4.20: ^1H -NMR-Spektrum des durch anionische Polymerisation in polarem Lösungsmittel hergestellten Polyisoprens in Chloroform.

Im in Abbildung 4.20 gezeigten Spektrum sind die charakteristischen Signale der verschiedenen Strukturen des Polyisoprens abgebildet. Nach einer erfolgreichen Hydrosilylierung sollten die Signale bei c und d deutlich an Intensität verlieren. Auch die Intensität des Signals bei b kann umgesetzt werden, jedoch ist diese Bindung geringfügig unreaktiver, weshalb die Änderung schwach ausfallen sollte. Dem entgegen steht allerdings ein deutlich höherer Anteil im Polymer, so dass auch hier eine Änderung der Signalintensität durch die Hydrosilylierung zu erkennen sein dürfte.

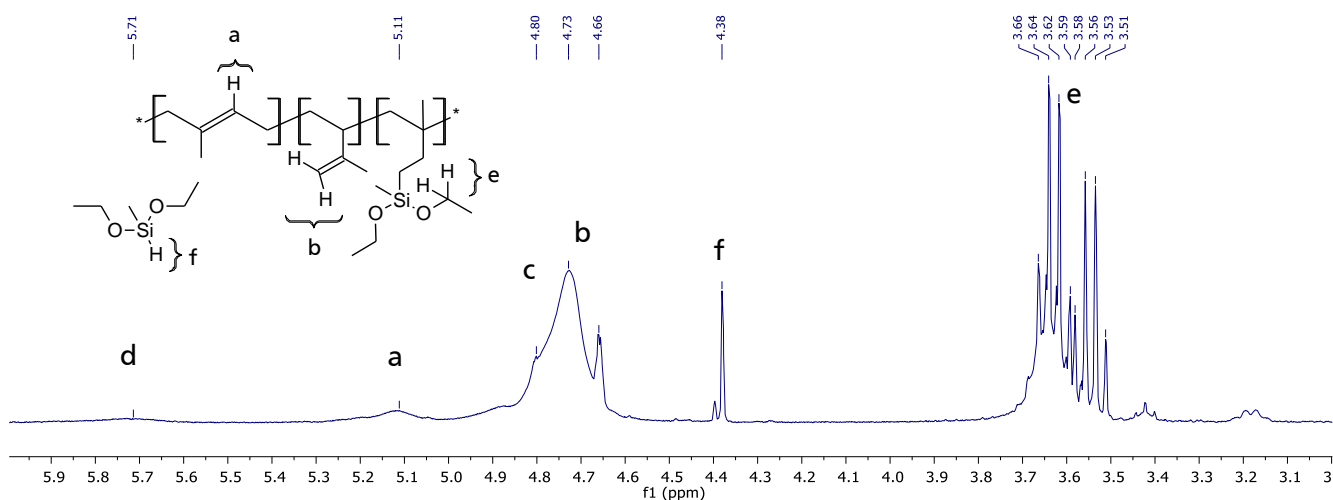


Abbildung 4.21: ^1H -NMR-Spektrum des nach Schema 4.5 in deuteriertem Toluol hydrosilylierte Polyisoprens.

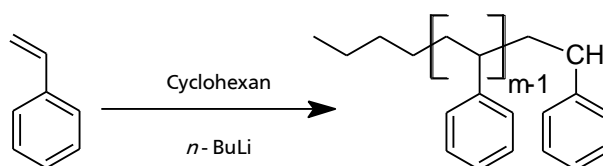
Wie der Vergleich der beiden oben gezeigten Spektren bestätigt, hat sich die Intensität des Signals der vinylischen Seitenketten insgesamt verringert. Zusätzlich sind in Abbildung 4.21 die Signale der CH_2 -Protonen der Ethoxyfunktionalität bei einer chemischen Verschiebung von 3,6 ppm zu finden. Da das Spektrum direkt aus der Reaktionslösung gewonnen wurde und die Ethoxysilan-Komponente im Überschuss eingesetzt wurde, sind im Spektrum neben den Signalen des hydrosilylierten Polymers auch Signale der nicht reagierten Silankomponente zu erkennen. Bei einer chemischen Verschiebung von knapp 4,4 ppm befindet sich das Signal des Silan-Protons und bei einer chemischen Verschiebung von circa 3,55 ppm befindet sich das zugehörige Signal der CH_2 -Protonen der nicht angebundenen Silizium-Komponente.

Damit konnte gezeigt werden, dass an Polyisopren mit erhöhtem 1,2-verknüpften Anteil

- eine Funktionalisierung mit substituierten Alkoxysilanen möglich ist
- durch Umsetzung mit *n*-Butyllithium eine bedingt geeignete Analyseform erhalten werden kann
- Ein Austausch des Lösungsmittels der Hydrosilylierung, sowie der katalytischen Spezies (KARSTEDT-Kat. in Toluol) zu einer ¹H-NMR-geeigneten Variante, für die Funktionalisierung und anschließende Analyse zielführend ist.

Diese Vorgehensweise wurde direkt auf die hergestellten Diblock- und Triblockcopolymere angewendet, was im folgenden Abschnitt 4.1.6 erläutert ist.

4.1.6. Kombination der anionischen Blockcopolymerisation von Styrol und Isopren und anschließender Funktionalisierung zur Anbindung an Glasoberflächen



Schema 4.7: Anionische Polymerisation von Styrol in Cyclohexan mit *n*-BuLi als Initiator.

Zur Synthese des finalen haftvermittelnden Polymers zur Anbindung von Glasfasern in einer Styrolmatrix wurde Polymere nach der in Abschnitt 4.1.4 beschriebenen Methode verwendet. Indem zunächst Styrol anionisch in einem unpolaren Lösungsmittel wie Cyclohexan mit *n*-Butyllithium als Initiator polymerisiert wird, erhält man wie in Schema 4.7 gezeigt, den Polystyrol-Makroinitiator. Damit dieser eine möglichst hohe attraktive Wechselwirkung und eine intensive Verschlaufung mit dem Matrixpolymer eingehen kann, muss eine gute Haftung bzw. Mischbarkeit gewährleistet sein. Diese ist umso besser, je ähnlicher sich das Matrixpolymer und das Polystyrol-Blocksegment sind. Hierbei spielt besonders die Ketten- bzw. Segmentlänge also das Molekulargewicht, eine wichtige Rolle. Dieses wird entsprechend für das verwendete und kommerziell erhältliche Matrixpolymer PS143E der Firma Styrolution ($M_w \approx 114000$ g/mol) auf circa 100000 g/mol festgesetzt. In Abbildung 4.22 ist die Molekulargewichtsverteilung des genannten Polymers mit mittlerem Molekulargewicht von 114000 g/mol dargestellt.

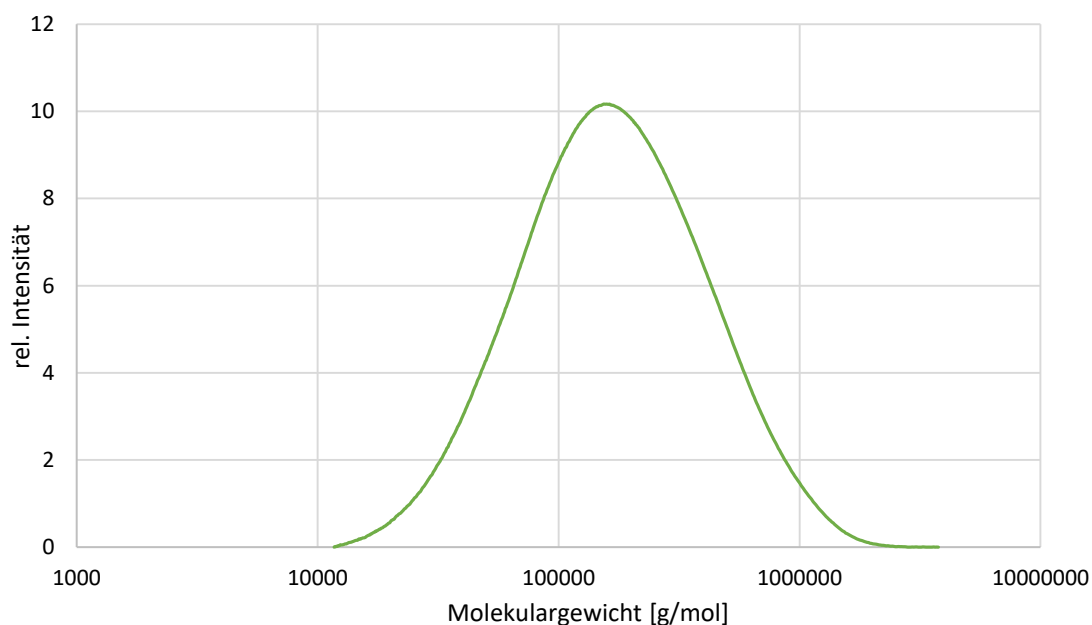
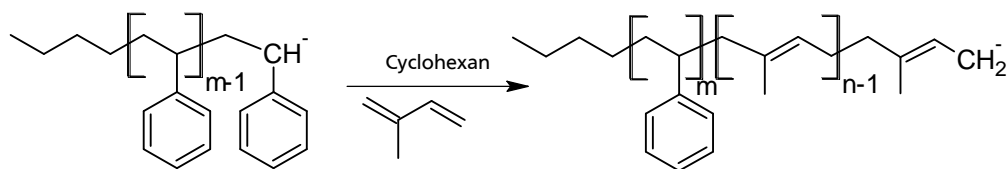


Abbildung 4.22: Molekulargewichtsverteilung des verwendeten Matrixpolymers, Polystyrol PS143E mit einem mittleren Molekulargewicht von 114000 g/mol.*

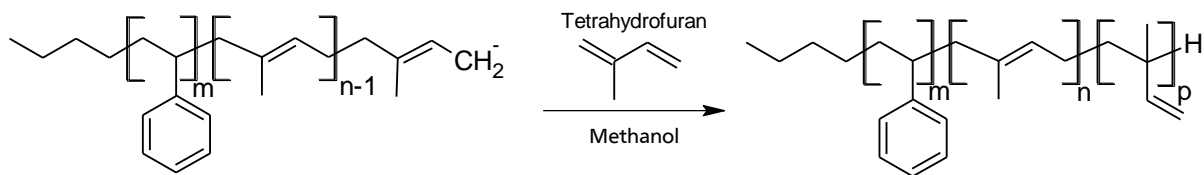
Ein solcher Polystyrol-Makroinitiator bleibt, auf Grund des lebenden Charakters der anionischen Polymerisation, auch am Ende der Polymerisation weiterhin reaktiv, so dass durch Zugabe von Isopren die Polymerisation fortgesetzt werden kann. Dies ist in Schema 4.8 gezeigt. In einem unpolaren Lösungsmittel wie Cyclohexan wird bevorzugt 1,4-verknüpftes Polyisopren erhalten. Dieses wird im fertigen Triblockcopolymer dem Kautschukanteil eines SBS-Copolymers entsprechen und sorgt für die Deformierbarkeit und Schlagzähigkeit der Grenzschicht.



Schema 4.8: Anionische Polymerisation von Isopren in Cyclohexan mit Polystyrol-anion als Makroinitiator.

Da auch das Kettenende dieses Polymers den lebenden Charakter der anionischen Polymerisation besitzt, kann durch erneute Zugabe von Monomer ein dritter Block aufgebaut werden. Durch die Veränderung der Polarität des Lösungsmittels ist es möglich, die bevorzugt gebildete Verknüpfung dieses dritten Blocksegments zu steuern und vermehrt vinylische 1,2- und 3,4-Polyisopreneinheiten zu generieren. Dies wird durch die Zugabe von Tetrahydrofuran in das Reaktionsgefäß realisiert. Die vorherigen Untersuchungen haben gezeigt, dass bei einem Volumenanteil von 15% Tetrahydrofuran die Polarität ausreichend stark verändert ist, um die Bildung der vinylischen Einheiten zu begünstigen. Zum Abbruch der Reaktion wird schließlich eine protische Substanz wie Methanol zugegeben und die Reaktion schließlich gestoppt, woraufhin das Triblockcopolymer abgetrennt werden kann. Die Synthese des dritten Blocks ist in Schema 4.9 dargestellt.

* Messung im Rahmen der Vorbereitungsarbeiten der vorliegenden Arbeit.



Schema 4.9: Zugabe von Tetrahydrofuran und anschließende Fortsetzung der anionischen Polymerisation von Isopren durch Zugabe frischen Monomers zum Polystyrol_*block*_Polyisopren-anion.

In Abbildung 4.23 ist das ^1H -NMR-Spektrum des Triblockcopolymers vor der Hydrosilylierung mit Diethoxymethylsilan dargestellt. Es sind wie in den voran gegangenen Spektren der jeweiligen einzeln synthetisierten Blocksegmente gut die charakteristischen Signale der Polystyrolereinheit und der unterschiedlichen Polyisopreneinheiten wiederzufinden.

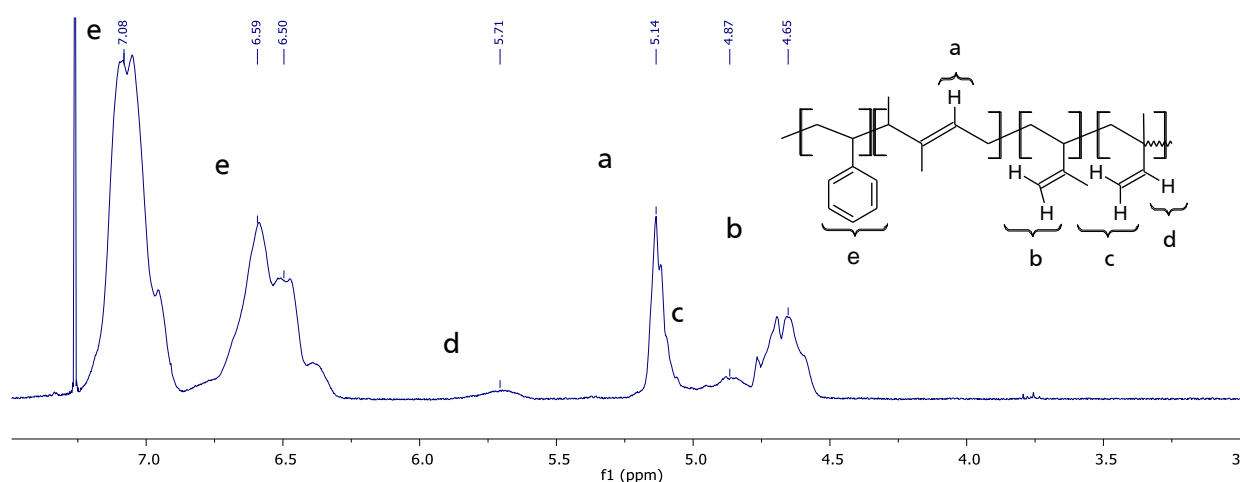


Abbildung 4.23: ^1H -NMR-Spektrum des Polystyrol-*block*-1,4-Polyisopren-*block*-1,2/3,4-Polyisoprens. Nomenklatur unter Berücksichtigung der jeweils hauptsächlich gebildeten Strukturisomere.

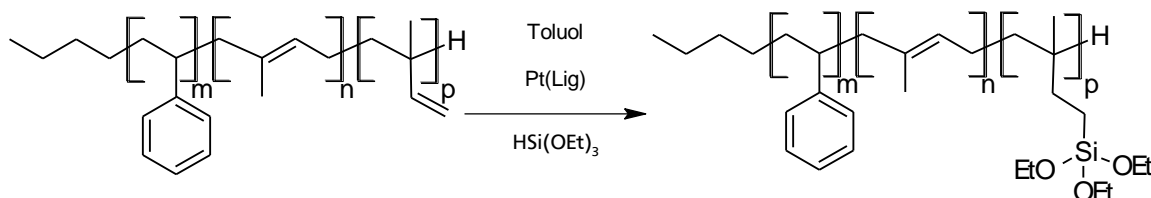
Somit konnte die gewünschte Zielstruktur mit der folgenden, neuartigen Eigenschaftskombination durch Anwendung der sequenziellen anionischen Polymerisation und anschließender Hydrosilylierung erhalten werden:

- Baukastensystem durch Anwendung der sequenziellen anionischen Polymerisation
- Affinität zu Polystyrolmatrix durch Polystyrolblockcopolymer
- Bewegliches Mittelsegment durch 1,4-verknüpftes Polyisopren, analog zu Kautschuk
- Triblockcopolymer mit verschiedenen Polymersegmenten und unterschiedlichen Reaktivitäten, um den drei entgegengesetzten Anforderungen (Anbindung an Kunststoff, bewegliches Mittelsegment, Funktionalisierbarkeit zu Anbindung an weitere Materialien) gerecht zu werden

Nach der Abtrennung und Aufreinigung des Triblockcopolymers wird dieses in einem anschließenden Schritt in Toluol aufgenommen und kann auf verschiedene Arten, je nach Materialpaarung, funktionalisiert werden. Wie bereits erwähnt, wird für diese Arbeit das fertige Triblockcopolymer durch eine Hydrosilylierung der vinylischen Seitenketten der 1,2- und 3,4-verknüpften Polyisopreneinheiten mit einer zur Anbindung an ein Glassubstrat geeigneten Gruppe versehen. Durch Verwendung des KARSTEDT-Katalysators konnte auch hier erfolgreich die in Abschnitt 4.1.5 bereits vorgestellte Synthesestrategie eingesetzt werden. Dabei konnte ein dem Anteil an 1,2-verknüpften

Polyisopreneinheiten entsprechender Funktionalisierungsgrad erhalten werden. Ein Teil des 3,4-verknüpften Anteils wurde dabei ebenfalls hydrosilyliert. Da jedoch ein großer Teil der 3,4-verknüpften Segmente weiterhin verfügbar ist, besteht noch immer die Möglichkeit, diese nach der Fixierung am Substrat anzusprechen und für Folgereaktionen zu nutzen. Gleichzeitig stellt die Hydrosilylierung der 3,4-verknüpften Einheiten eine zusätzliche Möglichkeit zur Anbindung an das Glassubstrat dar.

Zur Hydrosilylierung wird das Polymer in Toluol gelöst und anschließend mit Triethoxysilan in Anwesenheit des KARSTEDT-Katalysators wie in Schema 4.10 gezeigt, umgesetzt. Durch die Funktionalisierung mit Triethoxysilan wird so die Anbindung an eine Glasoberfläche möglich. Alternativ könnten auch andere Silanverbindungen wie Mono- und Dialkoxy- oder Halogensilane verwendet werden. Um eine hohe Affinität zum Substrat zu erreichen, sollten jedoch mindestens zwei Bindungen pro Siliziumatom zur Glasoberfläche aufgebaut werden können. Durch Verwendung anderer Funktionalisierungsreagenzien können jedoch auch andere Oberflächenmaterialien angegangen werden.



Schema 4.10: Funktionalisierung des Blockcopolymers mit Triethoxysilan in Gegenwart eines Platinkatalysators in Toluol.

In Abbildung 4.24 ist das ^1H -NMR-Spektrum des hydrosilylierten Produkts gezeigt. Da das Spektrum direkt aus der Reaktionslösung gezogen wurde, ist es noch mit im Überschuss eingesetztem Diethoxymethylsilan und geringen Mengen Divinyl-tetramethyl-disiloxan verunreinigt.

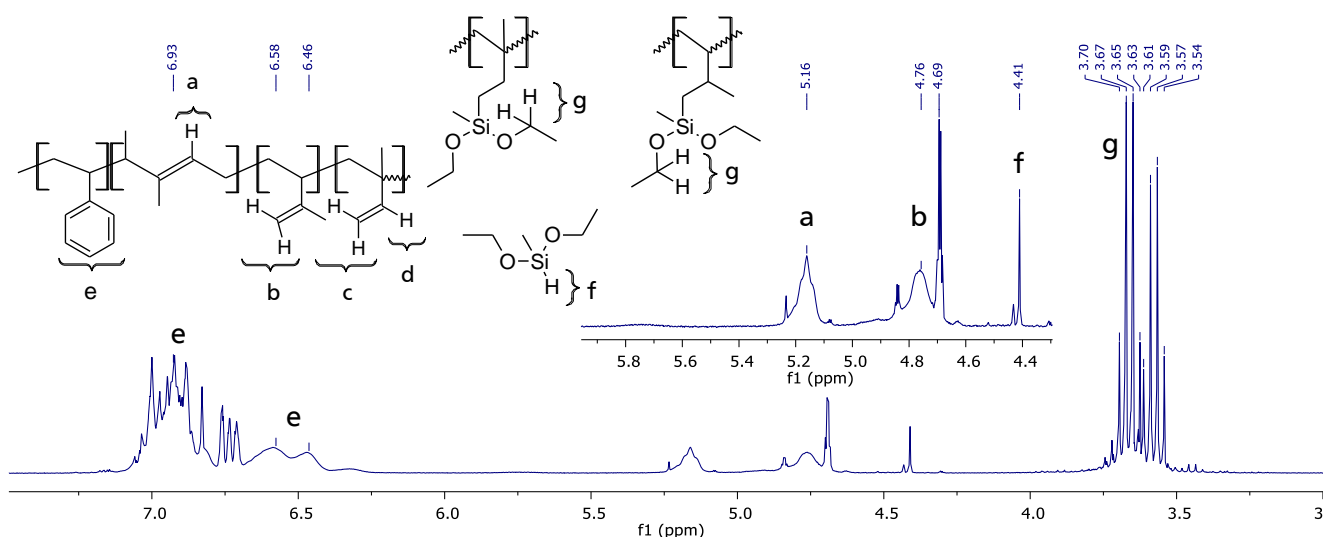


Abbildung 4.24: ^1H -NMR-Spektrum des hydrosilylierten Triblockcopolymers Polystyrol-*block*-1,4-Polyisopren-*block*-1,2/3,4-Polyisopren in deuteriertem Toluol (Toluol- d_8). Die Protonen c und d sind nicht vorhanden, da diese Strukturen komplett umgesetzt wurden.

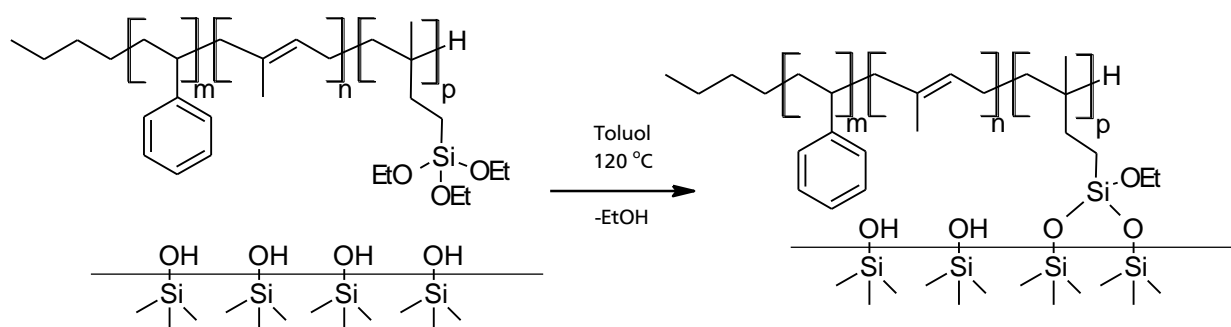
-
- Hydrosilylierung mit reaktiven Silanseitengruppen zur Anbindung an Glasoberflächen durch Verwendung des von KARSTEDT entwickelten Katalysatorsystems
 - Möglichkeit zur Funktionalisierung oder nachträglichen Vernetzung über restliche, nicht funktionalisierte vinylische Seitenketten der 3,4-Verknüpfungen in den Polyisoprenblöcken sowie der linearen 1,4-Verknüpfungen
 - Kompatibilisierung weiterer Oberflächen durch Einsatz anderer Funktionalisierungsreagenzien

In den nun anschließenden Abschnitten 4.2.1 und 4.2.3 werden die Ergebnisse der Funktionalisierung der Glassubstrate also Glasfasern und Glasobjektträger, beschrieben. Hierbei werden insbesondere die Haftung zwischen Glassubstrat und hydrosilyliertem Blockcopolymer untersucht sowie dessen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von Probenkörpern aus Glas und Polystyrol. Dazu werden verschiedene Analysemethoden wie ATR-FTIR oder Kontaktwinkelmessungen, aber auch mechanische Untersuchungen zum Einsatz kommen.

4.2. Ergebnisse der Funktionalisierung der Substrate und anschließende Materialprüfung

Um die Anbindung des funktionalisierten Blockcopolymers an eine Glasoberfläche durchzuführen, muss diese in der Lage sein das Siliziumatom nucleophil anzugreifen und die eingefügte Ethoxyfunktion des Ethoxysilans zu substituieren. Dafür wurde untersucht, ob eine zuvor mit Natronlauge behandelte Glasoberfläche dazu besser geeignet ist diese Substitution einzuleiten. Mit Hilfe der Natronlauge werden durch Deprotonierung in geringem Maße Si-O⁻-Ionen an der Oberfläche des Glases erzeugt. Diese besitzen eine höhere Nucleophilie als Si-O-Si-Gruppen, wodurch die Substitution am Ethoxysilan einfacher erfolgen konnte.¹⁰⁹

Zur Anbindung des funktionalisierten Blockcopolymers wurde dieses aus einer toluolischen Lösung auf das Glassubstrat aufgebracht. Hierbei wurden sowohl flache Substrate als auch Fasern eingesetzt. Bei flachen Substraten wurde die toluolische Lösung direkt auf die Oberfläche gebracht. Dies wurde mit Dip-Coating oder tropfenweisem Auftragen mit einer Pipette umgesetzt. Durch Verdampfen des Lösungsmittels bei 120°C in einem Heißluftofen wurde das Polymer dann, mittels der zuvor beschriebenen reaktiven Gruppen, an der Oberfläche kovalent fixiert. Die Fasern wurden in der toluolischen Lösung imprägniert, abgetrennt und das Lösungsmittel schließlich verdampft wie in Schema 4.11 gezeigt.



Schema 4.11: Beschichtung einer Glasoberfläche mit funktionalisiertem Blockcopolymer aus toluolischer Lösung bei 120°C.

Nachdem die Substrate mit Tetrahydrofuran gereinigt wurden, wurden mechanische und spektroskopische Untersuchungen an diesen durchgeführt. Dazu wurde der Kontaktwinkel bestimmt sowie Infrarotspektroskopie und Zug-Dehnungs-Experimente durchgeführt. Hierzu wurden Probenkörper aus zwei Glassubstraten miteinander verklebt. Es wurde dabei auf verschiedene Zusammensetzungen der Grenzschicht Wert gelegt, um dessen Einfluss genauer zu verstehen. Die mechanischen Untersuchungen der beschichteten Fasern erfolgten in analogen Experimenten mit Prüfkörpern aus Polystyrol. Hierzu wurden die Fasern zusammen mit dem oben genannten kommerziell verfügbarem Polystyrol PS143E extrudiert, zu Prüfstäben spritzgegossen und anschließend im Zug-Dehnungs-Experiment analysiert.

Nach der zerstörenden mechanischen Prüfung der verschiedenen Komposite aus Glas, Polystyrol und Blockcopolymer wurde die Grenzschicht zwischen den unterschiedlichen Materialien auf die Art des Bruchs hin untersucht. Hierzu wurden Lichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie eingesetzt. Je nach Stabilität der Anbindung der einzelnen Materialpaarungen wurden verschiedene Bruchbilder gefunden. Wie bereits zuvor in Abschnitt 2 erläutert weist ein Adhäsionsbruch auf eine unzureichende Haftung zwischen zwei unterschiedlichen Materialien hin. Ein Kohäsionsbruch hingegen deutet auf eine gute Haftung, aber zu geringe Kohäsion der entsprechenden gebrochenen Komponente. Bei einem

Substratbruch, der einen Spezialfall des Kohäsionsbruchs darstellt, ist die Stabilität der haftvermittelnden Schicht höher als die Kohäsion des Substrats.

Mit Hilfe all der aufgeführten Analysemethoden wurde schließlich die Begutachtung der Qualität der Anbindung zwischen Matrix und funktionalisiertem Triblockcopolymer, aber auch zwischen Glasoberfläche und funktionalisiertem Triblockcopolymer bewertet.

4.2.1. Funktionalisierung flacher Substrate und spektroskopische Untersuchung mittels ATR-FTIR-Spektroskopie und Kontaktwinkelmessung

Zur Untersuchung der Anbindung und der haftverbessernden Wirkung des in Abschnitt 4.1.5 und Abschnitt 4.1.6 beschriebenen funktionalen Polymers wurden zunächst flache Glassubstrate zu Analyse Zwecken verwendet. Diese wurden mit Natronlauge und anschließendem Spülen mit destilliertem Wasser zunächst hydrophiliert. In Abbildung 4.25 ist exemplarisch ein ATR-FTIR-Spektrum eines unfunktionalisierten Objektträgers vor der Behandlung mit Natronlauge zur Aktivierung der Oberfläche in blau dargestellt.¹¹⁰ Ebenfalls in Abbildung 4.25 ist in orange das zugehörige Spektrum nach der Behandlung mit Natronlauge und destilliertem Wasser abgebildet sowie in grau das Spektrum eines mit Tetrahydrofuran gereinigten, jedoch nicht hydrophilierten Glasobjektträgers.

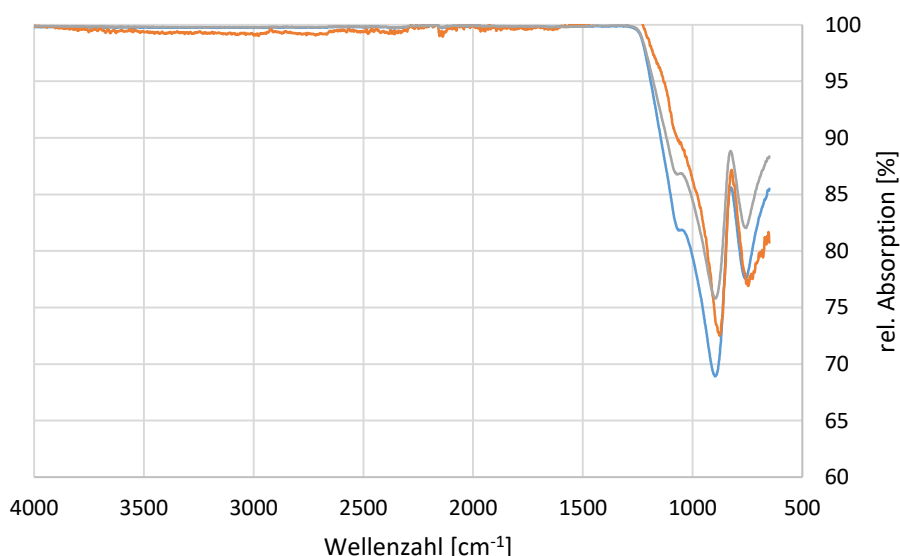


Abbildung 4.25: ATR-FTIR-Spektrum von unfunktionalisierten Glasobjektträgern in blau. In orange nach Behandlung mit Natronlauge. In grau nach Behandlung mit Tetrahydrofuran.

Man erkennt in allen drei Fällen die charakteristischen Banden bei 1083 cm^{-1} der Si-O-Valenzschwingung, bei 940 cm^{-1} der Si-OH-Streckschwingung sowie bei 800 cm^{-1} der Si-O-Si-Beugeschwindigkeit für den reinen Glasobjektträger. Die Si-O-Valenzschwingung bei 1083 cm^{-1} ist nach der Behandlung mit Natronlauge, im orangenen Spektrum, allerdings weniger stark ausgeprägt. Auch lässt sich zu den bereits im blauen und grauen Spektrum zu findenden Signalen des unbehandelten Glasobjektträgers ein weiteres, sehr breites Signal erkennen. Dieses stammt von der breiten OH-Schwingungsbande bei etwa 3000 cm^{-1} , ist jedoch nur schwach ausgeprägt. Auch ist die Si-OH-Streckschwingung bei 940 cm^{-1} im Vergleich zur Si-O-Valenzschwingung bei 1083 cm^{-1} stärker ausgeprägt. Alle Daten lassen sich durch Vergleich mit Literaturdaten zu polaren Glasoberflächen bestätigen.^{111, 112} Der Unterschied der beiden Spektren von polarem und nicht behandeltem, weniger

polarem Glas ist jedoch insgesamt nur schwach ausgeprägt. Dennoch sollte die Vorbehandlung mit Natronlauge zur Sicherstellung der hydrophilen Eigenschaften der Substratoberfläche vor der Funktionalisierung durchgeführt werden.

Weiterhin wurden Glasobjektträger für 24 Stunden in gesättigter Natronlauge vorbereitet, mit destilliertem Wasser gereinigt und ebenfalls deren Kontaktwinkel zu Wasser gemessen. In Abbildung 4.26 sind exemplarisch zwei Bilder der Messung ohne Polymerbeschichtung gezeigt und in Tabelle 4-3 die vollständigen, gemittelten Ergebnisse zusammengefasst. In Tabelle 7-2 des Anhangs sind zudem die nicht gemittelten Ergebnisse und Tropfenvolumina der Einzelmessungen angegeben. Da die Genauigkeit von Kontaktwinkelmessungen je nach Experimentator und Bildqualität variieren und in der Regel bei $\pm 1-2^\circ$ liegt, werden die Nachkommastellen der Winkelbestimmungen mathematisch zur angrenzenden ganzen Zahl gerundet. Die Ergebnisse dreier Messungen werden anschließend gemittelt.

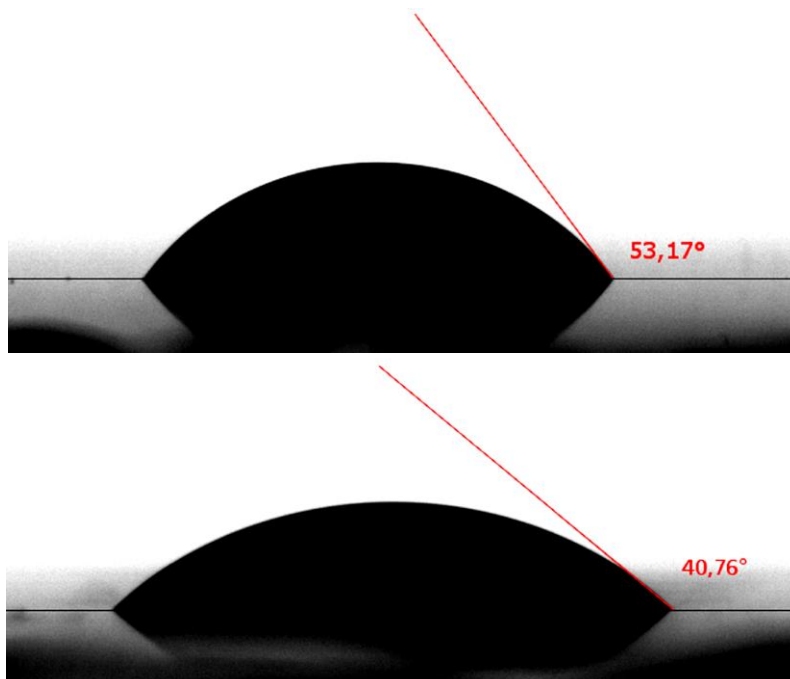
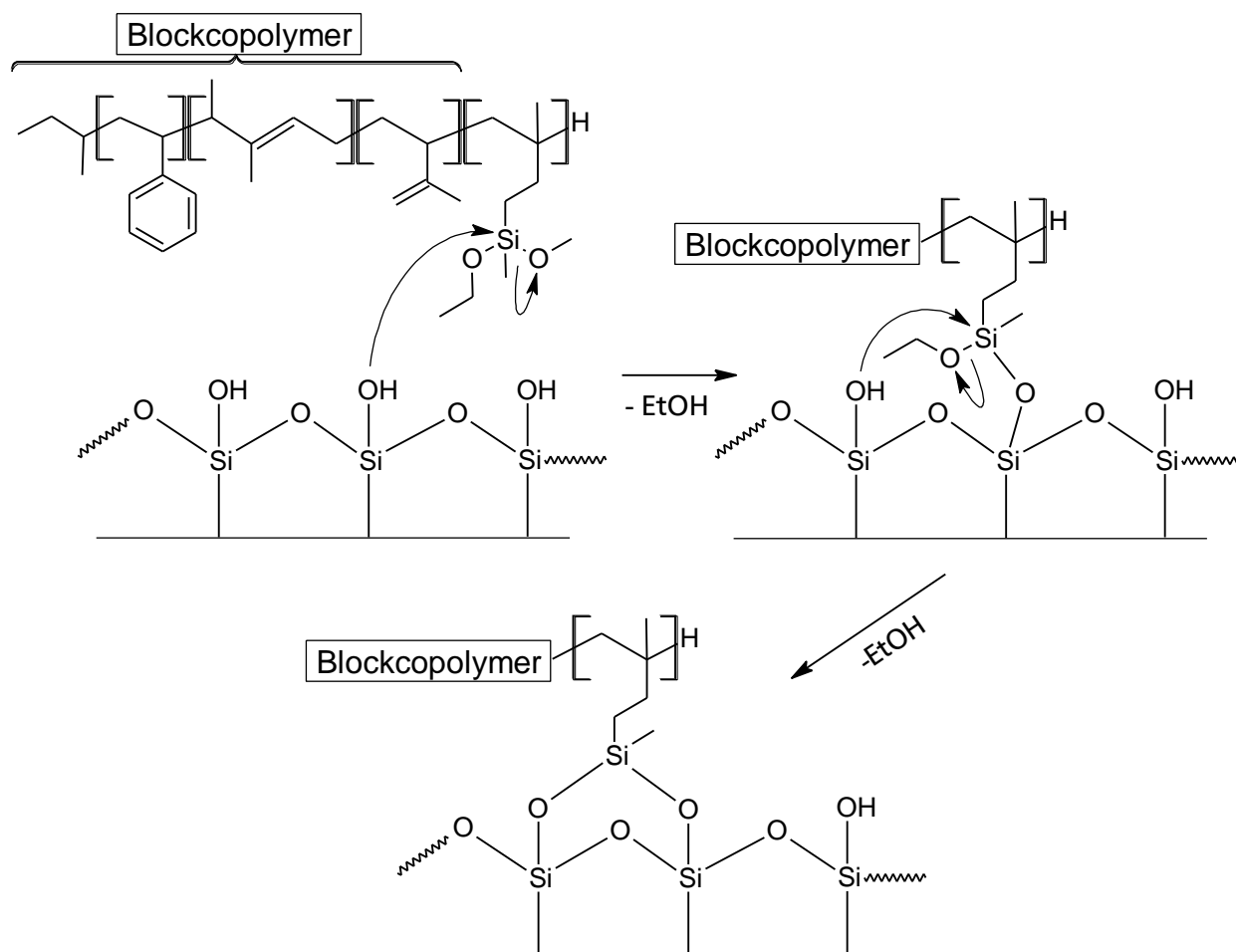


Abbildung 4.26: Kontaktwinkelmessung oben: Glasobjektträger ohne zusätzliche Vorbehandlung; unten: Glasobjektträger mit Natronlauge vorbehandelt.

Für den unbehandelten Glasobjektträger wurde ein mittlerer Kontaktwinkel von $56^\circ (\pm 2^\circ)$ bestimmt, für den zuvor mit Natronlauge behandelten Glasobjektträger von lediglich $39^\circ (\pm 2^\circ)$. Durch die Behandlung mit konzentrierter Natronlauge konnte die Hydrophilie der Oberfläche deutlich erhöht werden. Durch die Behandlung mit konzentrierter Natronlauge wurden die an der Oberfläche liegenden Si-O-Si Bindungen teilweise zu Si-OH-Bindungen umgewandelt, was die starke Erhöhung der Hydrophilie hervorruft.¹⁰⁹ Die Si-OH-Funktionen sollten deutlich besser in der Lage sein, im nächsten Schritt das zur Funktionalisierung verwendete hydrosilylierte Triblockcopolymer anzubinden. Hierbei stellt der nucleophile Angriff des Sauerstoffs der Hydroxylgruppe von der Glasoberfläche auf das Diethoxysilan am Polymer den entscheidenden Schritt dar. Im folgenden ReaktionsSchema 4.12 sind die einzelnen Schritte der Anbindung gezeigt. Indem die Oberfläche zuvor mit Natronlauge behandelt wurde, befinden sich an der Oberfläche zahlreiche Hydroxylgruppen, die eine Verbindung zum Blockcopolymer aufbauen.



Schema 4.12: Doppelter nucleophiler Angriff der freien Hydroxylfunktionalitäten von der Oberfläche des Glassubstrates auf das mit Diethoxysilan funktionalisierte Blockcopolymer zur kovalenten Anbindung an das Substrat.

Um eine Bestätigung der Funktionalisierung der Glasobjektträger zu bekommen, wurden Kontaktwinkelmessungen zwischen verschiedenen behandelten Glasobjektträgern und Wasser durchgeführt. Da die zur Beschichtung verwendeten Polymere auf Polystyrol- und Polyisoprenbasis beruhen, sollte eine deutliche Veränderung der Polarität der Oberfläche durch die Funktionalisierung zu beobachten sein. Zunächst wurde der Kontaktwinkel zwischen Wasser und den unfunktionalisierten Glasobjektträgern ermittelt. Hierzu wurden sowohl die unbehandelten als auch die vorbehandelten Glasobjektträger mit dem zuvor synthetisierten Triblockcopolymer aus Polystyrol, 1,4-Polyisopren und hydrosilyliertem 1,2-Polyisopren funktionalisiert und erneut die Kontaktwinkel zu Wasser bestimmt. Die zuvor mit Natronlauge behandelten und gereinigten Glasobjektträger wurden hierbei mit einer dünnen Schicht des hydrosilylierten Blockcopolymers funktionalisiert. Die synthetisierten Materialien wurden dann mit einer Pipette auf den Glasobjektträger aufgetragen und anschließend das Lösungsmittel langsam abgedampft, so dass sich ein dünner Film auf dem Substrat abscheiden konnte. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 4.27 exemplarisch abgebildet und ebenfalls in Tabelle 4-3 die Ergebnisse zusammengestellt.

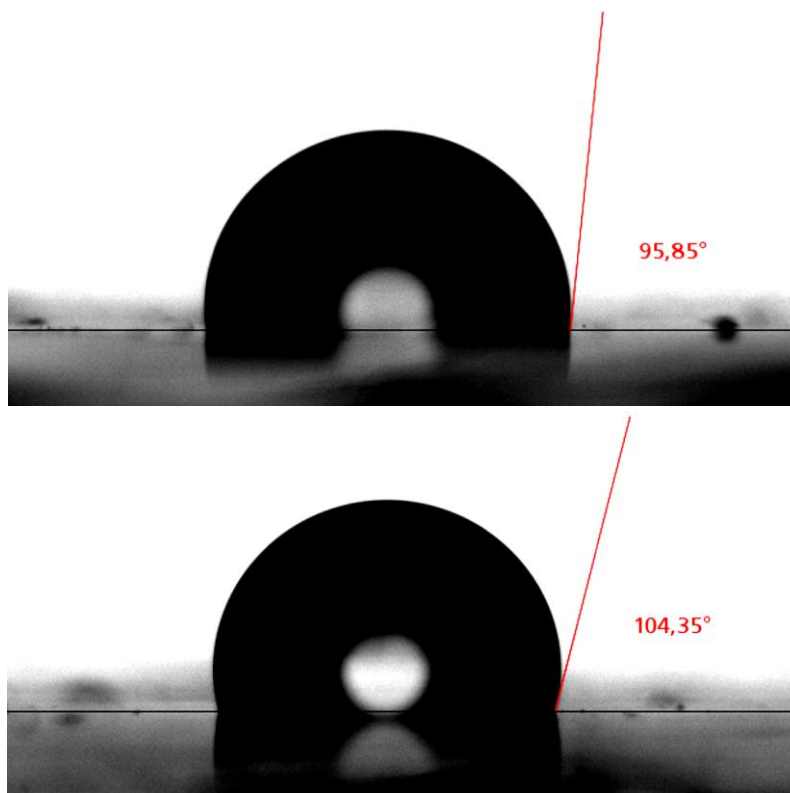


Abbildung 4.27: Kontaktwinkelmessung oben: Glasobjektträger ohne zusätzliche Vorbehandlung und mit Triblockcopolymer beschichtet; unten: Glasobjektträger mit Natronlauge vorbehandelt und mit Triblockcopolymer beschichtet.

Der mittlere Kontaktwinkel zwischen Wasser und dem beschichteten, zuvor unbehandelten Glasobjektträger beträgt $96^\circ (\pm 2^\circ)$, wohingegen der mittlere Kontaktwinkel zwischen Wasser und dem zuvor mit Natronlauge hydrophilierten und anschließend beschichteten Glasobjektträger sogar $105^\circ (\pm 2^\circ)$ beträgt. Es ist also eine Verringerung der Polarität durch eine erhöhte Funktionalisierung mit dem unpolaren, stark hydrophoben Triblockcopolymer von anfänglich 56° beim nicht vorbehandelten und von anfänglich 39° beim hydrophilierten Substrat erreicht worden. Da man bei niedrigen Kontaktwinkeln von hydrophilen Oberflächen und bei Kontaktwinkeln um 90° von hydrophoben Oberflächen spricht, kann diese Veränderung als eine Polaritätsumkehr der Oberfläche betrachtet werden.¹¹³ Die Bestimmung des Kontaktwinkels hängt jedoch nur von der Oberfläche, hingegen nicht von der Dicke der Schicht ab, weshalb daraus keine Informationen über die Schichtdicke gewonnen werden können. Da die Schichtdicke allerdings auch nur indirekt Einfluss auf die Wirksamkeit der kompatibilisierenden Schicht hat, wurden diesbezüglich keine weiterführenden Untersuchungen durchgeführt.

Durch eine intensive Behandlung der Glasobjektträgeroberflächen mit einem für das Polymer geeigneten Lösungsmittel sollte nicht gebundenes Polymer von der Oberfläche abgespült werden. Hierzu wurde Tetrahydrofuran als sehr gutes Lösungsmittel für die synthetisierten Polymere identifiziert und eingesetzt. Anschließend sollte eine erneute Kontaktwinkelmessung Ergebnisse in der Größenordnung des unfunktionalisierten Glasobjektträgers liefern, sofern die Anbindung nicht ausreichend stabil gewesen ist. In Abbildung 4.28 sind hierzu exemplarisch zwei der Messungen gezeigt.

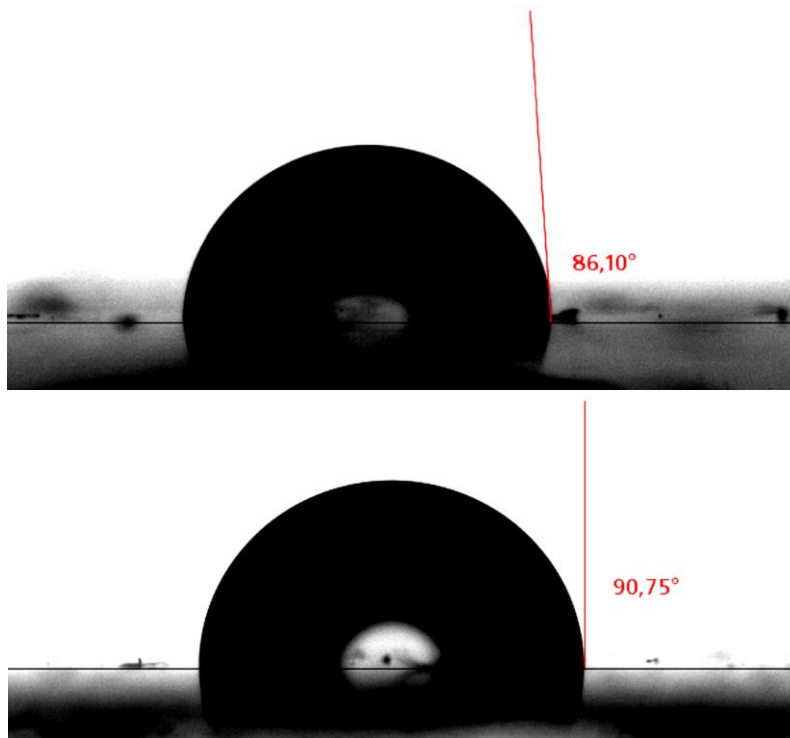


Abbildung 4.28: Kontaktwinkelmessung oben: Glasobjektträger ohne zusätzliche Vorbehandlung und mit Triblockcopolymer beschichtet und anschließend für 72 Stunden im Tetrahydrofuran-Soxhlet-Apparatur gewaschen; unten: Glasobjektträger mit Natronlauge vorbehandelt und mit Triblockcopolymer beschichtet und anschließend für 72 Stunden im Tetrahydrofuran-Soxhlet-Apparatur behandelt.

Für die unbehandelten und mit Triblockcopolymer funktionalisierten Glasobjektträger konnte nach dem 72-stündigem Waschen mit Tetrahydrofuran in einer Soxhlet-Apparatur ein mittlerer Kontaktwinkel zu Wasser von weiterhin $87^\circ (\pm 2^\circ)$ ermittelt werden, was nur eine geringe Herabsetzung der Hydrophobie bedeutet. Gleichzeitig konnte für die zuvor mit Natronlauge behandelten und anschließend mit Triblockcopolymer funktionalisierten Glasobjektträger nach einer 72-stündigen Reinigung mit Tetrahydrofuran in einer Soxhlet-Apparatur ein mittlerer Kontaktwinkel von $90^\circ (\pm 2^\circ)$ ermittelt werden. Zwar ist auch hier eine geringe Verringerung der Polarität zu erkennen, dieser fällt jedoch im Vergleich zum nicht vorbehandelten Glasobjektträger geringer aus. Insgesamt sind die Änderungen der gemessenen Kontaktwinkel, im Vergleich zu entsprechenden, nicht funktionalisierten Oberflächen, weniger stark ausgeprägt. Deshalb wird von einer guten Anbindung der hydrophoben Polymerketten ausgegangen.

Tabelle 4-3: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung zwischen verschiedenen modifizierten Glasobjektträgern und Wasser. Gezeigt sind jeweils die Mittelwerte der gemittelten Ergebnisse der Winkelbestimmung links und rechts.

Bezeichnung	Kontaktwinkel [°]
unbehandelter Glasobjektträger	56
mit Natronlauge behandelter Glasobjektträger	39
unbehandelter Glasobjektträger mit Triblockcopolymer	96
mit Natronlauge behandelter Glasobjektträger mit Triblockcopolymer	105
unbehandelter Glasobjektträger mit Triblockcopolymer nach Reinigung	87
mit Natronlauge behandelter Glasobjektträger mit Triblockcopolymer nach Reinigung	90

In diesem Abschnitt konnte erfolgreich gezeigt werden, dass

- ATR-FTIR-Messungen die Anwesenheit des hydrosilylierten Blockcopolymers auf der Oberfläche des Glasobjektträgers bestätigen,
- Kontaktwinkelmessungen den Einfluss der Blockcopolymere auf die Polaritätsveränderung der Glasoberfläche bestätigen,
- auch geeignete Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran die Funktionalisierung nicht von der Substratoberfläche entfernen, was auf eine starke Anbindung der Polymerketten deutet.

Da die hier gezeigten Ergebnisse der Untersuchungen an flachen Substraten eine gute Anbindung der hydrosilylierten Polymere bestätigen, werden im folgenden Abschnitt die Ergebnisse der mechanischen Prüfung der funktionalisierten Substrate untersucht. Die hohe Affinität der hydrosilylierten Polymere an die Glasoberflächen lässt auch eine Steigerung der mechanischen Stabilität derartiger Verbünde erwarten.

4.2.2. Mechanische Prüfung der Haftwirkung flacher Substrate

Die mechanische Prüfung der Haftwirkung der flachen Substrate wurde zunächst qualitativ durch Aufschmelzen von kommerziell erhältlichem Polystyrolgranulat (PS143E) der Firma Styrolution auf einen mit Blockcopolymer funktionalisierten Teil eines Glasobjektträgers durchgeführt. Zur Funktionalisierung wurden einige Tropfen einer toluolischen Lösung eines mit Diethoxymethylsilan hydrosilylierten Triblockcopolymers auf den Glasobjektträger gegeben. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgedampft und ein wenig Polystyrolgranulat (PS143E) auf die funktionalisierte Stelle gelegt. Der Glasobjektträger wurde dann zusammen mit dem Polystyrolgranulat in einen Ofen bei 220°C gelegt, bis dieses komplett aufgeschmolzen war. Nach dem Abkühlen wurde mechanisch versucht, das Polystyrol vom Glasobjektträger zu entfernen. Als Vergleich wurde ebenfalls Polystyrolgranulat (PS143E) auf einen nicht funktionalisierten Objektträger aufgeschmolzen und versucht, dieses ebenfalls mechanisch zu entfernen.

Im Falle des nicht funktionalisierten Objektträgers war nur eine sehr geringe Kraft nötig, um das geschmolzene Granulat zu entfernen. Teilweise fiel das Granulat bereits ohne zusätzliche mechanische

Einwirkung ab. Im Gegensatz dazu konnte das aufgeschmolzene Polystyrolgranulat auf den Objektträgern mit Funktionalisierung durch das hydrosilylierte Blockcopolymer nicht mechanisch bei moderater Kraft (Handversuch) entfernt werden.

Zur besseren Quantifizierung der Ergebnisse wurden Spannungs-Dehnungs-Experimente an flachen Substraten durchgeführt. Hierzu wurden zwei Glasobjektträger mit einer toluolischen Lösung eines mit Diethoxymethylsilan hydrosilylierten Triblockcopolymers funktionalisiert und einige Körner PS143E zwischen den Objektträgern in den Ofen bei 220°C gelegt. Nachdem das Polystyrolgranulat aufgeschmolzen war, wurde der Probenkörper auf Raumtemperatur abgekühlt. Die auf diese Weise hergestellten Prüfkörper wurden in eine Spannungs-Dehnungs-Apparatur eingesetzt und gezogen. Um nicht die Glasobjektträger durch die Einspannvorrichtung der Spannungs-Dehnungs-Apparatur zu zerstören, wurden diese mit Gewebeklebeband umwickelt, um eventuell vorhandene Unebenheiten auszugleichen. Bei der Spannungs-Dehnungs-Prüfung hat sich gezeigt, dass auch bei verstärkter Einspannkraft die Glasobjektträger aus der Klebebandhalterung herausgezogen wurden. Hierzu ist in Abbildung 4.29 gezeigt wie die Prüfkörper aus der Halterung gezogen wurden, wobei die Glas-auf-Glas Klebefläche noch unbeschädigt ist. Nach weiterem Ziehen brach der Glasobjektträger schließlich noch vor der Klebefläche. Dieser Versagensfall wird als Substratbruch bezeichnet, da der Bruch innerhalb des Substrats (Glas) stattgefunden hat und nicht in der Klebstoffschicht (Kohäsionsbruch) oder zwischen Klebstoff und Oberfläche (Adhäsionsbruch).

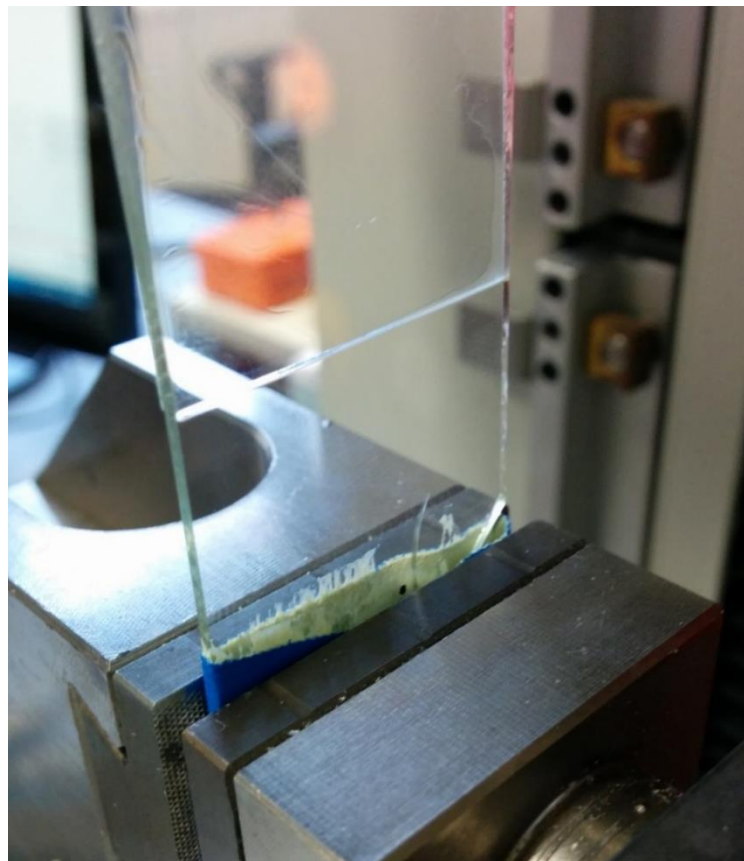


Abbildung 4.29: Mit Klebeband umwickelter Prüfkörper aus zwei Glasobjektträgern, funktionalisiert mit hydrosilyliertem Blockcopolymer, zusammengeschmolzen mit Polystyrolgranulat (PS143E).

Um eine verbesserte Halterung der Glasobjektträger zu realisieren, wurden schließlich Gummimatten zur Fixierung in der Zug-Dehnungs-Apparatur eingesetzt und die Haltebacken bei Erreichen der maximalen Haltekraft nachgezogen. In Abbildung 4.30 ist der zur mechanischen Prüfung verwendete Aufbau gezeigt.



Abbildung 4.30: Spannungs-Dehnungs-Versuch mit verbesserter Halterung der Glasobjektträger durch Verwendung von flachen Gummimatten zur Erhöhung des Reibungswiderstandes zwischen Glas und Metall und zum Ausgleich der Rauigkeit der Metallbacken.

Die maximale Dehnung ist auf Grund der sich ebenfalls dehrenden Gummibacken zur Halterung der Probenkörper nicht repräsentativ. Da die Gummimatten beim Dehnen an Dicke verlieren, muss der Haltespalt zusätzlich regelmäßig verringert werden. Abbildung 4.31 zeigt das Spannungs-Dehnungs-Diagramm des oben beschriebenen Versuchs beim Einsatz des mit hydrosilyliertem Blockcopolymer beschichteten Glasobjektträgers. Bei 0,35 MPa, 0,40 MPa, 0,46 MPa und 0,49 MPa wurde jeweils die Position der Haltebacken korrigiert. Bei 0,51 MPa tritt der Bruch des Glasobjektträgers auf. Trotz der schwierigen Versuchsdurchführung konnte eine deutlich höhere Scherfestigkeit bei der Verklebung der Glasobjektträger mit den hergestellten Materialien nachgewiesen werden.

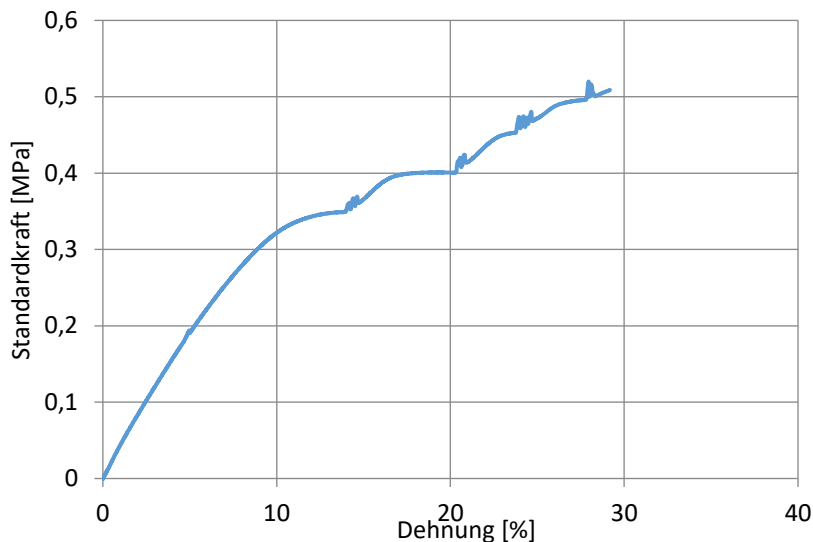


Abbildung 4.31: Spannungs-Dehnungs-Diagramm der mechanischen Prüfung zweier mit funktionalisiertem Blockcopolymer verklebten Glasobjektträger mit Nachspannen der Haltebacken bei circa 0,35 MPa, 0,40 MPa, 0,46 MPa, 0,49 MPa und Bruch des Glasobjektträgers bei 0,51 MPa.

In Tabelle 4-4 ist ein Überblick der Ergebnisse der Zug-Versuche der miteinander verbundenen Glasobjektträger gezeigt. Es wurden unterschiedliche Kombinationen von Beschichtung bzw. Funktionalisierung und Klebefläche untersucht sowie mit einigen kommerziell erhältlichen Systemen verglichen.

Tabelle 4-4: Ergebnisse der mechanischen Prüfung der verklebten Glasobjektträger.

Benennung	Scherfestigkeit [MPa]	Dehnung [%]	Art des Bruchs
OT-PS (24 mm x 26 mm) Objektträger mit aufgeschmolzenem Polystyrol	0,14	3,7	Adhäsionsbruch OT/PS
Tesa® Vielzweckkleber (29 mm x 26 mm)	n.b.	n.b.	Adhäsionsbruch OT/Tesa
OT-BC (51 mm x 26 mm) Objektträger mit Blockcopolymer (ohne Funktionalisierung)	0,09	5,7	Adhäsions- und überwiegend Kohäsionsbruch OT/BC & BC/BC
UHU Alleskleber (30 mm x 26 mm)	n.b.	n.b.	Kohäsions- und über- wiegend Adhäsionsbruch OT/UHU & UHU/UHU
OT-BC_cDES mit funktionalisiertem Blockcopolymer und Polystyrol (r=8 mm)	0,30	6,3	Kohäsionsbruch PS/PS
OT-BC_cDES (24 mm x 26 mm)	0,51	28,0**	Substratbruch OT/OT
UHU Sprühkleber (26 mm x 26 mm)	n.b.	n.b.	Substratbruch OT/OT

* Dehnung nur bedingt aussagekräftig, da Gummihalterungsbacken ebenfalls dehnbar sind.

Die Untersuchung der nur mit Polystyrol geklebten Glasflächen zeigt eine sehr geringe Festigkeit und ein vollständig adhäsives Bruchbild. Die Anbindung von Polystyrol an einer Glasoberfläche ist wie erwartet, sehr gering. Ein ganz ähnliches Bruchbild zeigt auch Tesa® Vielzweckkleber, der allerdings nicht ausgewiesen für die Verklebung von Glasoberflächen ist.¹¹⁴

Eine Verklebung der beiden Glasobjektträger mit nicht hydrosilyliertem Blockcopolymer also ohne haftvermittelnde Funktionalisierung, zeigt eine ähnlich geringe Stabilität. Zwar ist hier ein teils adhäsives und teils kohäsives Bruchbild zu erkennen, jedoch könnte dies sehr wahrscheinlich an der geringeren Kohäsion des Blockcopolymers im Vergleich zu Polystyrol liegen. Die Dehnung der Klebestelle ist hingegen deutlich größer als im Falle des reinen Polystyrols. Vergleichbare Ergebnisse werden hierzu beim Einsatz von UHU® Alleskleber¹³ erreicht. Bei diesem zeigt sich ebenfalls kein eindeutiges Bruchbild. Allerdings liegt hier der Bruch überwiegend zwischen Substrat und Klebstoff vor, wohingegen beim Blockcopolymer stärker die fehlende Kohäsion für den Bruch verantwortlich ist.

Die Verwendung einer haftvermittelnden Schicht zur Erhöhung der Stabilität der Klebestelle zeigt sich erstmals bei der Untersuchung der mit hydrosilyliertem Blockcopolymer funktionalisierten und Polystyrol verklebten Objektträger. Es wird eine höhere Dehnbarkeit als im Falle des reinen Polystyrols gefunden. Gleichzeitig ist die Haftung größer als in den beiden vorangegangenen Experimenten. Das Bruchbild zeigt ein kohäsives Versagen in der Polystyrolschicht, woraus sich schließen lässt, dass die Anbindung des haftvermittelnden Blockcopolymers stärker ist als die Kohäsion der Polystyrolschicht.

Der Einsatz des hydrosilylierten Blockcopolymers als einzige Zwischenschicht zwischen den beiden Glasobjektträgern ergab die besten Ergebnisse. Hierbei konnte sowohl die adhäsive als auch die kohäsive Stabilität des Haftvermittlers den mechanischen Kräften ausreichend lange standhalten. Dadurch kam es noch vor einem Bruch der Klebefläche zu einem Substratbruch im Glasobjektträger. Hierbei mussten der Probenkörper allerdings mit zusätzlichen Gummihaltebacken befestigt werden, um die Kräfte auf den Probenkörper übertragen zu können. Deshalb ist die erreichte Dehnbarkeit an dieser Stelle nicht aussagekräftig bzw. nicht ausschließlich durch die Klebeschicht hervorgerufen. Gleiche Resultate konnten nur mit UHU® Sprühkleber erreicht werden, der gut zur Verbindung von Glas mit anderen Materialien geeignet ist.¹¹⁵ Auch dabei konnte keine maximale Scherfestigkeit bestimmt werden, da das Substrat bereits vorher versagte. In Abbildung 4.32 finden sich jeweils ein Beispiel eines zerstörten Glasobjektträgers nach den Zug-Versuchen.

Im oberen Bild sind die Glasobjektträger, die nur mit Polystyrol, aber ohne Funktionalisierung oder Vorbehandlung mit einander verbunden wurden, gezeigt. Die Klebestelle zeigt ein vollständig adhäsives Bruchbild. In der Mitte sind zwei Glasobjektträger gezeigt, die nur mit Blockcopolymer beschichtet wurden. Das Bild zeigt sowohl einige Bereiche mit adhäsivem Bruch, aber größten Teils Bereiche mit kohäsivem Bruchbild. Auf dem dritten, untersten Bild, sind zwei mit hydrosilyliertem Blockcopolymer funktionalisierte und mit einander verklebte Glasobjektträger abgebildet. Die Klebestelle ist auch nach dem Zug-Versuch noch intakt, wohingegen der Glasobjektträger gebrochen ist, weshalb hier ein Substratbruch vorliegt.



Abbildung 4.32: Glasobjektträger mit Bruchkanten oben: zwischen Glas und PS (ohne Haftvermittler); mitte: im Polymer (Blockcopolymer, ohne Funktionalisierung); unten: im Glas (mit Haftvermittler).

Auf der Grundlage der Stabilitätstests mit Tetrahydrofuran wie auch der mechanischen Tests der funktionalisierten Glasobjektträger, hat sich gezeigt, dass die Beschichtung von Glasoberflächen mit dem dafür hergestellten Blockcopolymer sehr gut funktioniert. Auch nach mehrstündigem Waschvorgang mit Lösungsmittel zeigten sich nur geringe Veränderungen bei Kontaktwinkel- und Infrarotmessung der Beschichtungen. Die Zug-Versuche bestätigen die Annahme, dass die Anbindung der Blockcopolymere an die Glasoberfläche gut funktionalisiert, jedoch stellte sich die Probenherstellung als relativ ungenau dar, da insbesondere die Klebefläche mit Polystyrol dazu neigt, beim Aufschmelzen zu verrutschen. Ebenfalls ist der Klebespalt nicht eindeutig definiert. Beim Aufbau von Zugstäben zur Untersuchung von Glasfasern kann man jedoch nicht von einem Verrutschen sprechen. Auch hängt der Klebespalt zwischen den Fasern maßgeblich vom Fasergehalt selbst ab und nicht vom Präparationsvorgang.

4.2.3. Funktionalisierung der Fasermaterialien und spektroskopische Untersuchung der Haftwirkung mittels ATR-FTIR-Spektroskopie

Um die Eignung der neuartigen Materialien zu bewerten, wurden Glasfasern in einer toluolischen Lösung aus hydrosilyliertem Blockcopolymer imprägniert und anschließend zusammen mit Polystyrol im Spritzgussverfahren zu Prüfkörpern extrudiert. Hierzu wurden Fasern des Typs HOP-2303-A0 der Firma Heinrich Osthoff-Petrasch GmbH & Co KG mit einer mittleren Faserlänge von circa 100 bis 150 μm ¹¹⁶ und Glasfaserschnitzel (GFS 3 mm) der Firma R&G GmbH mit einer mittleren Faserlänge von 3 mm verwendet. Allerdings wurden die Langfasern ($1\text{ mm} < L < 50\text{ mm}$) der R&G GmbH nur für die Extrusion mit Polystyrol eingesetzt, nicht jedoch für die Untersuchungen der Stabilität der Anbindung. Hierzu wurden ausschließlich die Microglasfasern der Heinrich Osthoff-Petrasch GmbH verwendet.

Zur Funktionalisierung der Glasfasermaterialien wurden diese zunächst in Tetrahydrofuran von eventuellen Produktionsrückständen und hydrophoben Verunreinigungen gereinigt und anschließend mit gesättigter Natronlauge hydrophiliert. Von den unbehandelten und den hydrophilierten Fasern wurden ATR-FTIR-Spektren aufgenommen. Die überlagerten Spektren sind in Abbildung 4.33 gezeigt. In orange ist das Spektrum der vollkommen unbehandelten Glasfasern gezeigt. Hierbei sind deutlich die charakteristischen Banden bei 800 cm^{-1} und 940 cm^{-1} zu erkennen, was auch durch Vergleich mit Literaturdaten zu SiO_2 -Glasoberflächen bestätigt werden kann.^{111, 117} In blau ist das ATR-FTIR-Spektrum der hydrophilierten Glasfasermaterialien nach der Behandlung mit gesättigter Natronlauge und anschließendem Waschen mit destilliertem Wasser dargestellt.

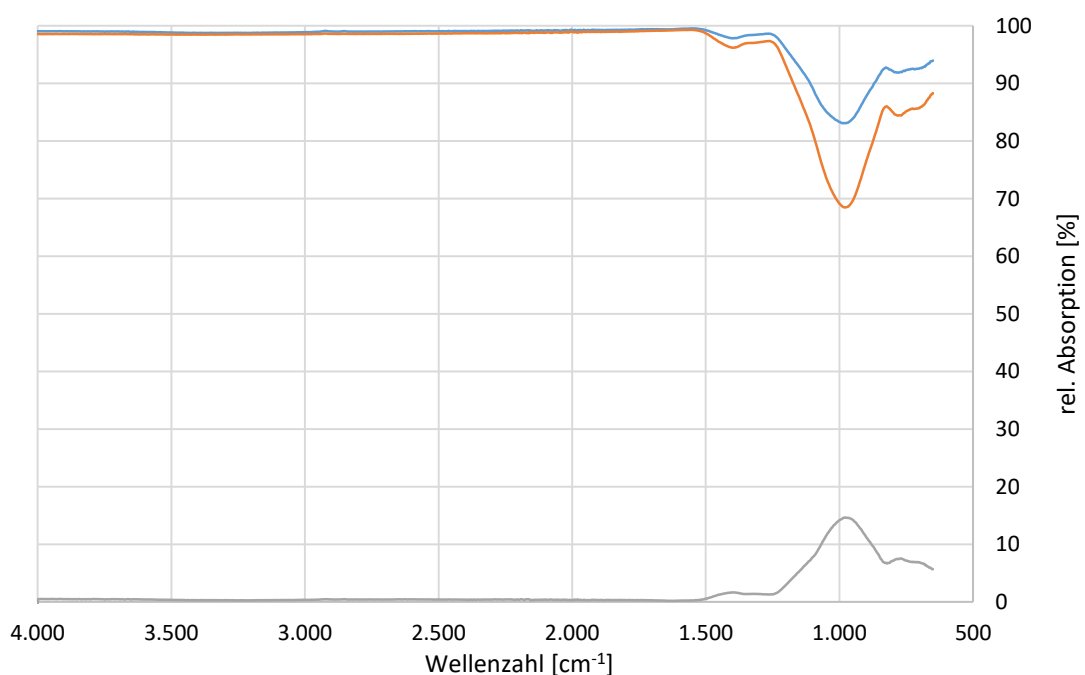


Abbildung 4.33: orange: ATR-FTIR-Spektrum der unbehandelten und unfunktionalisierten Glasfasern; blau: ATR-FTIR-Spektrum der mit Natronlauge hydrophilierten Glasfasern; grau: Differenzspektrum der beiden gezeigten Spektren mit und ohne Hydrophilierung mit Natronlauge.

Der Vergleich mit dem Spektrum der unbehandelten Probe zeigt, dass zu den bereits vorher vorhandenen Banden keine ausgeprägten neuen Banden hinzugekommen sind. Für eine starke Hydrophilierung wäre eine intensive OH-Bande bei circa 3300 cm^{-1} an der Faseroberfläche ein starkes Indiz gewesen.^{111, 117} Das

grau dargestellte Differenzspektrum zeigt eine Verstärkung der Absorption der behandelten Probe gegenüber der unbehandelten Probe, jedoch keine chemische Veränderung der Oberfläche.

In Abbildung 4.34 sind weiterhin die überlagerten ATR-FTIR-Spektren in orange der mit Natronlauge behandelten Fasern und in blau der mit Blockcopolymer funktionalisierten Glasfasern gezeigt. In grau ist auch hier das Differenzspektrum der beiden anderen Spektren dargestellt. Deutlich sind die bereits zuvor gefundenen Signale der SiO-Schwingung zu erkennen. Zusätzlich sind Signale des zur Funktionalisierung verwendeten Blockcopolymers bei 1300 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} , 1664 cm^{-1} und circa 2940 cm^{-1} bis 3100 cm^{-1} zu erkennen.¹¹⁸

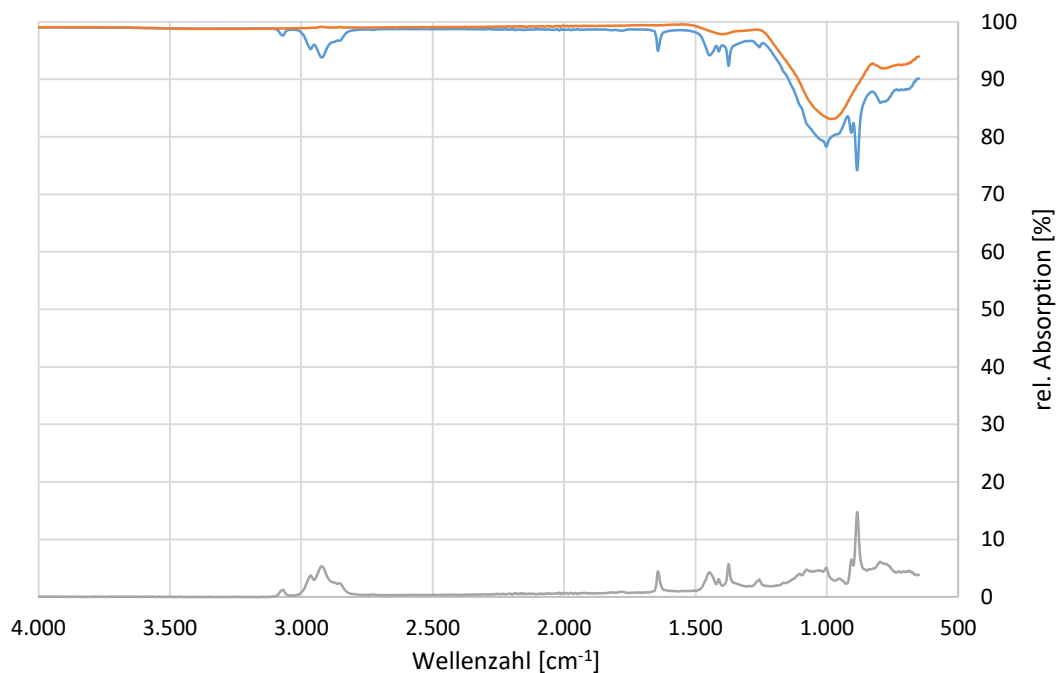


Abbildung 4.34: orange: ATR-FTIR-Spektrum der mit Natronlauge hydrophilierten Glasfasern; blau: ATR-FTIR-Spektrum der mit Blockcopolymer funktionalisierten Glasfasern; grau: Differenzspektrum der beiden gezeigten Spektren mit und ohne Funktionalisierung mit Blockcopolymer.

Zur Bestätigung der Stabilität der Funktionalisierung der Glasfasern wurden auch hier ATR-FTIR-Messungen nach 72-stündiger Reinigung mit Tetrahydrofuran in einer Soxhlet-Apparatur durchgeführt. Die dazu aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 4.35 dargestellt.

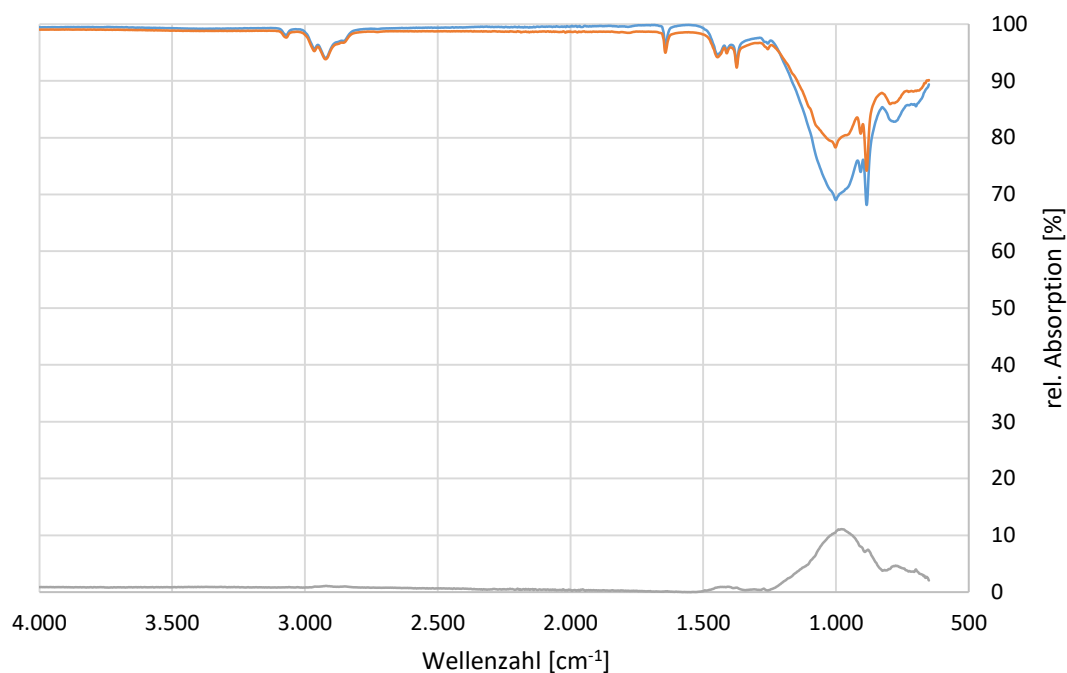


Abbildung 4.35: orange: ATR-FTIR-Spektrum der mit Blockcopolymer funktionalisierten Glasfasern; blau: ATR-FTIR-Spektrum der mit Blockcopolymer funktionalisierten Glasfasern nach der 72-stündigen Reinigung mit Tetrahydrofuran in einer Soxhlet-Apparatur; grau: Differenzspektrum der beiden gezeigten Spektren mit und ohne Reinigung mit Tetrahydrofuran.

Es lässt sich eine gute Übereinstimmung der beiden Spektren in großen Bereichen erkennen. Das Differenzspektrum zeigt nahezu keine Unterschiede bei den charakteristischen Signalen der Blockcopolymerbeschichtung. Im Bereich der charakteristischen Signale der Glasfasern finden sich auch hierbei keine signifikanten Unterschiede, außer des Intensitätsunterschieds wie er auch bei den nicht funktionalisierten Glasfasern bereits vorhanden ist.

Insgesamt bestätigen die ATR-FTIR-Untersuchungen die hohe Affinität der hydrosilylierten Blockcopolymere zu den Glasfasern.

Um eine Anbindung der Fasern zusätzlich zu verifizieren, wurden thermogravimetrische Messungen von unterschiedlich bearbeiteten Glasfasern durchgeführt. Hierzu wurden sowohl unfunktionalisierte, gereinigte wie auch mit Polymer beschichtete Glasfasern betrachtet. Die mit hydrosilyliertem Blockcopolymer beschichteten Glasfasern wurden nach der Funktionalisierung ebenso für 72 Stunden mit Tetrahydrofuran in einer Soxhlet-Apparatur gewaschen, um nicht angebondenes Polymer zu entfernen.

In Abbildung 4.36 ist die Serie der drei thermogravimetrischen Untersuchungen der verschieden behandelten Glasfasern gezeigt. In rot ist die Messung der unbehandelten Glasfasern dargestellt und in grün diejenige von mit Tetrahydrofuran gereinigten und anschließend im Vakuum getrockneten Glasfasern. Die blaue Kurve zeigt die Messung der Glasfasern, die mit funktionalisiertem Blockcopolymer beschichtet und anschließend für 72 Stunden in einer Tetrahydrofuran-Soxhlet-Apparatur gereinigt und getrocknet wurden. Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchung zeigen deutlich das Vorhandensein verbrennbarer bzw. flüchtiger oder sich zersetzender Komponenten. Die Ergebnisse der nicht funktionalisierten Faserproben zeigen über den gesamten Verlauf der Messung das gleiche konstante Verhalten. Es befinden sich demnach keine Verunreinigungen auf den Fasern die durch Thermogravimetrie detektierbar wären. Der Verlauf der blauen Kurve zeigt ab einer Temperatur von circa 170°C eine Massenzunahme der Probe. Der Grund hierfür ist die Oxidation des Polymers und die

damit verbundene Erhöhung des Molekulargewichts. Kurz darauf, ab einer Temperatur von circa 190°C, beginnt sich die Masse der Probe stark zu reduzieren, da durch die Oxidation des Polymers dieses abgebaut wird und schließlich als CO₂ aus der Probe entweicht. Dieser Prozess läuft bis zu einer Temperatur von etwa 300°C ab. In diesem Bereich verliert die Probe annähernd 35% ihrer Gesamtmasse. Ab 300°C bis knapp 450°C verliert die Probe weitere 5% ihrer Gesamtmasse.

Demnach beinhaltet die untersuchte Faserprobe circa 40 Gew.-% an Polymer, welches sich im Lauf der thermogravimetrischen Untersuchung zersetzt. Entsprechend enthält eine Probe der Gesamtmasse 1,66 g circa 0,66 g Polymer. Die Oberfläche eines Gramms Glasfasern des Typs HOP-MIX 2303-A0 beträgt bei angegebenen Längen von 100 bis 150 µm und einem Durchmesser von 1 bis 2 µm zwischen 0,43 und 1,23 m². Daraus ergibt sich eine Schichtdicke des Polymers auf den Glasfasern von 0,54 bis 1,53 µm. Dennoch besteht leider nicht die Möglichkeit, zwischen kovalent angebundenem Polymer und nicht kovalent angebundenem Polymer eindeutig zu unterscheiden. Jedoch ist zu bemerken, dass die Stabilität der Anbindung ausreichend groß ist, um auch hier ein intensives Waschen mit Tetrahydrofuran zu überstehen.

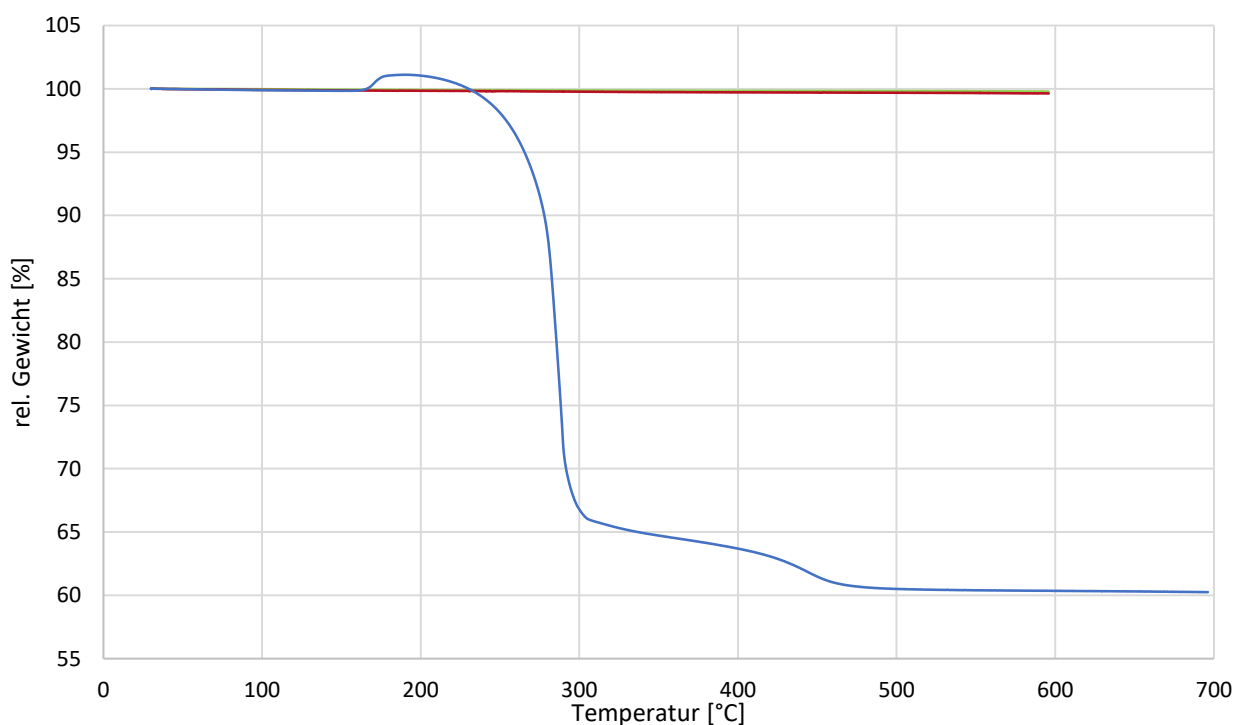


Abbildung 4.36: Thermogravimetrische Untersuchung von rot: unbehandelten Glasfasern; grün: 72 Stunden in Tetrahydrofuran gewaschenen Glasfasern; blau: mit Polymer funktionalisiertem Triblockcopolymer beschichteten und anschließend 72 Stunden in Tetrahydrofuran-Soxhlet-Apparatur gewaschenen Glasfasern.

Die folgenden Ergebnisse wurden in diesem Abschnitt gewonnen:

- Eine Bestätigung der Funktionalisierung der Glasfasern durch ATR-FTIR-Messungen konnte durchgeführt werden
- Keine eindeutige Bestätigung der Funktionalisierung der Glasfasern durch TGA-Messung möglich, jedoch
- eine ausreichend stabile Anbindung gegen Ablösen mit heißem Tetrahydrofuran
- Die daraus resultierende Beschichtungsdicke liegt bei 0,5 bis 1,5 µm

Die Ergebnisse sowohl der ATR-FTIR-Messungen als auch der thermogravimetrischen Untersuchung bestätigen beide, dass eine Beschichtung an der Oberfläche der Fasermaterialien stattgefunden hat. Die Resultate der ATR-FTIR-Messung zeigen eindeutig, die Anwesenheit des Funktionalisierungspolymers auf den Glasfasern. Dieses ist auch nach mehrtägigem Reinigen mit Tetrahydrofuran noch vorhanden. Die Untersuchung der Fasern mittels Thermogravimetrie belegen, dass keine Verunreinigungen oder Beschichtungen auf den Fasern vorliegen. Zu dem bestätigen sie, dass eine große Menge des hydrosilylierten Polymers an die Glasfasern angebunden vorliegt.

Sowohl die ATR-FTIR-Analysen und Kontaktwinkelmessungen der verschiedenen flachen Glasobjektträger als auch die Ergebnisse der beiden unabhängigen Methoden der ATR-FTIR und Thermogravimetrie zeigen konsistente Ergebnisse. In allen Fällen konnte das Vorhandensein der funktionalisierten Blockcopolymere bestätigt werden und eine ausreichende Stabilität der Anbindung gegen Reinigen mit Tetrahydrofuran erreicht werden. Durch die Ermittlung des Massenverlustes bei der thermogravimetrischen Messung konnte die Dicke der Beschichtung mit circa 0,5 bis 1,5 μm bestimmt werden. Dies entspricht in etwa der Molekülgröße bei vollständig gestreckter Konformation. Meist ordnen sich Polymere an Substratoberflächen jedoch nicht vollständig gestreckt an, so dass nicht von einer Monolage ausgegangen werden kann, sondern von Netzwerken die sich auf dem Substrat ausgebildet haben. Auf der Grundlage dieser Erkenntnisse können Probekörper aus funktionalisierten Glasfasern und Polystyrol zur mechanischen Untersuchung mittels Extrusion hergestellt werden. Die Ergebnisse der mechanischen Untersuchungen sind im folgenden Abschnitt aufgeführt.

4.2.4. Mechanische Prüfung der Haftwirkung in Faser-Matrix-Kompositmaterialien

Zur mechanischen Prüfung der Haftwirkung der Faser-Matrix-Kompositmaterialien wurden Prüfkörper mit Polystyrolmatrix (PS143E) und funktionalisierten Fasermaterialien hergestellt. Wenn nicht explizit darauf hingewiesen wird, wurden als Faserkomponente die Glasfasern des Typs HOP-MIX 2303-A0 verwendet. Dazu wurde ein Mikroextruder mit Mikrospritzgussanlage von DSM Research mit konrotatorischen, konischen Doppelschnecken in einer elektrisch beheizbaren Extruderkammer genutzt. Im Zuge der Extrusion der Prüfkörper wurden zunächst keine Veränderungen des Extrusionsprotokolls vorgenommen, sondern mit Standardeinstellungen für styrolbasierte Polymersysteme gearbeitet. Die Extrusionstemperatur beträgt hierfür 220°C bei einer Schneckengeschwindigkeit von 100 U/min. Das Material wird für fünf Minuten über einen Umlaufkanal im Kreis geführt, bevor es über einen beheizbaren Zylinder mit pneumatischem Kolben in das Formwerkzeug eingespritzt wird. Die hergestellten Prüfkörper ohne Fasermaterial wiesen keine Auffälligkeiten auf. Einige Beispielprüfkörper sind in Abbildung 4.37 gezeigt.

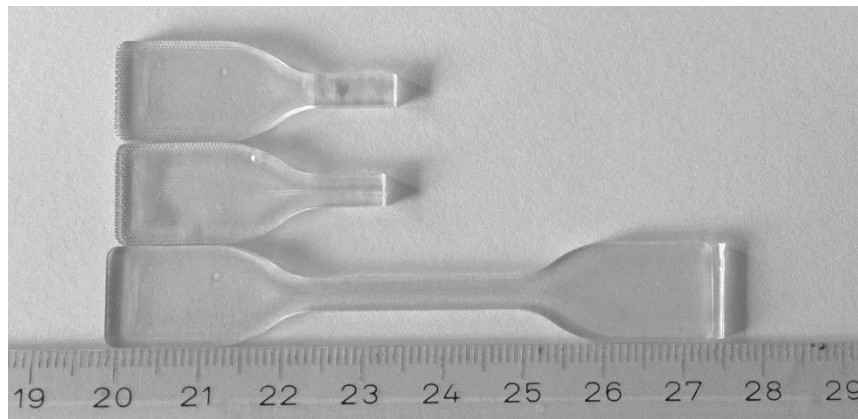


Abbildung 4.37: Polystyrolprüfkörper (PS143E).

Es wurden weiterhin Polystyrolprüfkörper mit verschiedenen Glasfaseranteilen hergestellt. Hierfür wurde Polystyrolgranulat (PS143E) zusammen mit unterschiedlichen Anteilen Glasfasern extrudiert. Daraus wurden Rückschlüsse auf den Einfluss des Faseranteils auf das Spannungs- und Dehnungsverhalten der Polystyrolprüfkörper gezogen. Hierzu wurden entsprechende Gewichtsanteile Polystyrolgranulat und Glasfasern über den Einfülltrichter in die Extrusionskammer gegeben und gemeinsam zu Prüfkörpern extrudiert.

Im Gegensatz zu den reinen Polystyrolprüfkörpern wiesen diese Prüfkörper auch mit geringem Glasfaseranteil bereits einige Lufteinschlüsse auf. Ein Beispielpüfkörper mit hohem Glasfaseranteil und entsprechend deutlichen Lufteinschlüssen ist in Abbildung 4.38 gezeigt. Dazu ist in Abbildung 4.39 zusätzlich eine Gegenlichtaufnahme der Prüfkörper abgebildet, um die Lufteinschlüsse besser erkennbar zu machen.

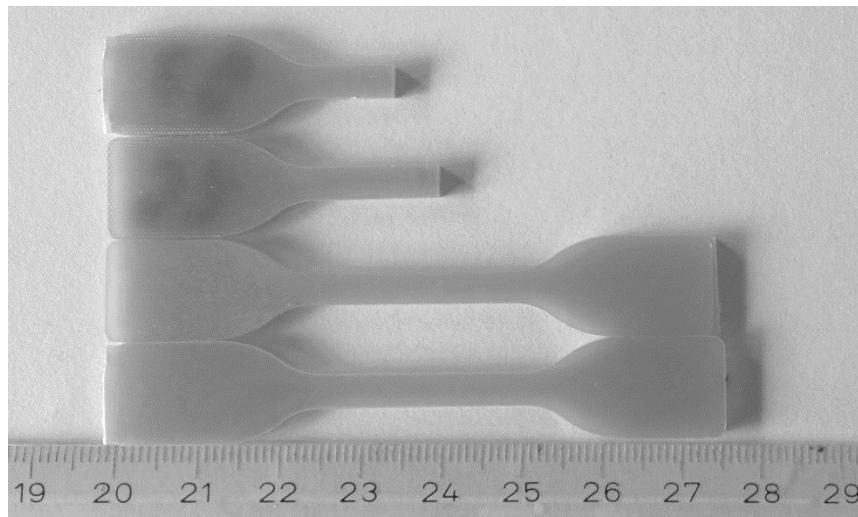


Abbildung 4.38: Polystyrolprüfkörper (PS143E) mit 30 Gew.-% Kurzglasfaseranteil.

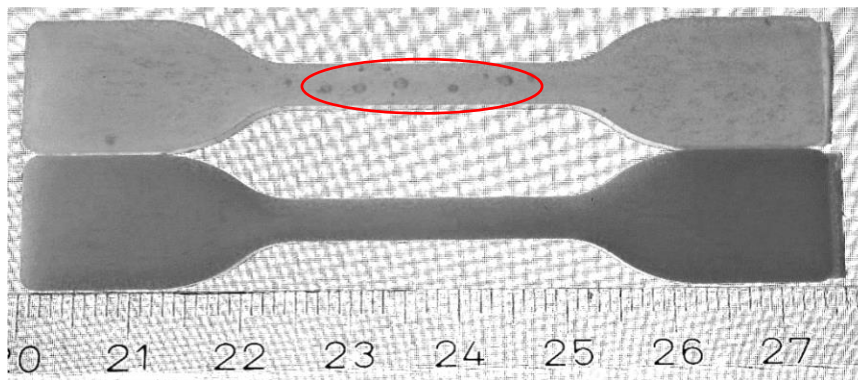


Abbildung 4.39: Gegenlichtaufnahme von oben: Polystyrolprüfkörper (PS143E) mit 10 Gew.-% Kurzglasfaseranteil; unten Polystyrolprüfkörper (PS143E) ohne Kurzglasfaser.

Die Zug-Dehnungsprüfung der hergestellten Prüfkörper ergab eine Zugfestigkeit von 36,6 MPa bei einer Dehnung von 3,3% für das reine Polystyrol. In Abbildung 4.40 ist das Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines untersuchten Polystyrolprüfkörper (PS143E) ohne Glasfasern gezeigt. Der erreichte Wert der Zugfestigkeit ist niedriger als der für dieses Material zu erwartende Wert von 46,0 MPa bei einer Dehnung von lediglich 2%.¹¹⁹ Die Dehnbarkeit bei maximaler Spannung und die Bruchdehnung sind bei spröden, flexiblen oder fließfähigen Materialien nahezu gleich. Bei Materialien, die weich sind oder zum Fließen neigen, unterscheiden sich Bruchdehnung und Dehnung bei maximaler Spannung in der Regel. Durch das Hinzumischen der verstärkenden Glasfasern sollte eine Erhöhung der zu erreichenden Spannung gefunden werden. Gleichzeitig sollte die Dehnbarkeit bei maximaler Spannung des Materials abnehmen.

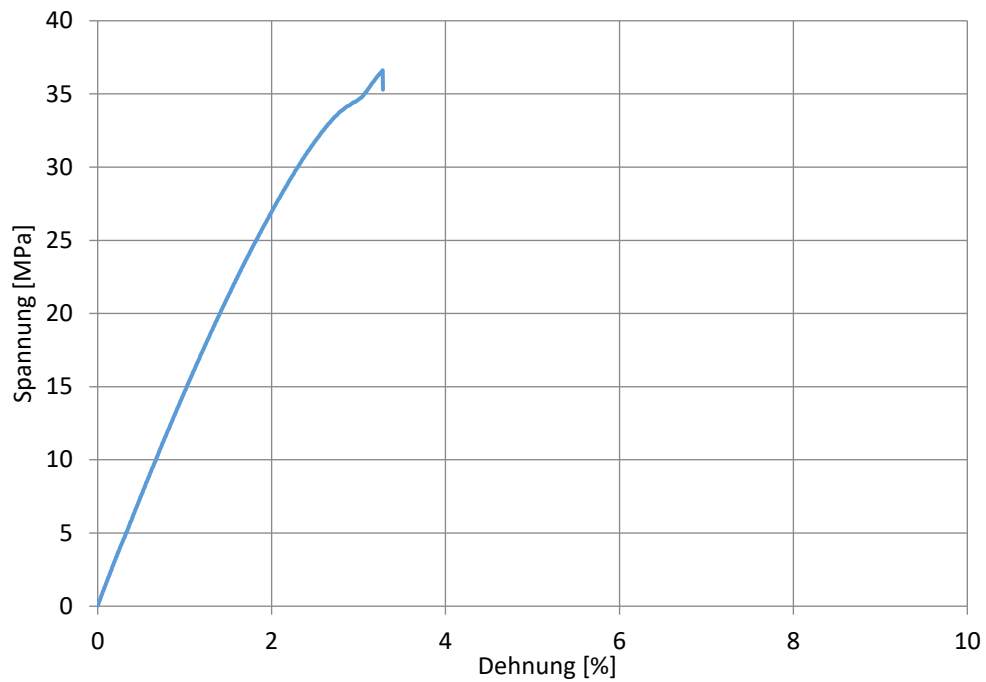


Abbildung 4.40: Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines reinen Polystyrolprüfkörpers (PS143E) mit einer Bruchspannung von 36,6 MPa und einer maximalen Dehnung von 3,3%.

In Abbildung 4.41 sind die Ergebnisse der mechanischen Untersuchung verschiedener Polystyrolprüfkörper mit unterschiedlichen Glasfaseranteilen dargestellt. Die untersuchten Proben wurden ohne Beimischung von Blockcopolymer oder funktionalisiertem Blockcopolymer hergestellt.

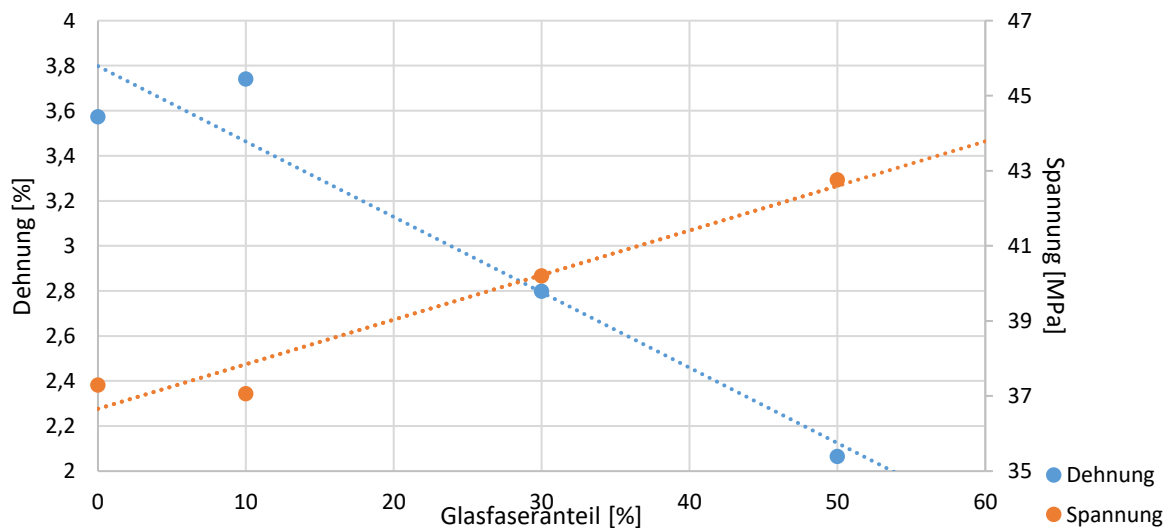


Abbildung 4.41: Dehnung und Spannung verschieden zusammengesetzter Polystyrolprüfkörper (PS143E) mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an Glasfasern (HOP-MIX 2303-A0) ohne Blockcopolymer.

Die Mittelwerte der Ergebnisse der mechanischen Untersuchung der Prüfkörper ohne Blockcopolymer zeigen, dass eine Verstärkung, trotz deutlicher Fehlstellen in Form von Lufteinschlüssen, ermöglicht wurde und die Verstärkung mit Erhöhung des Glasfaseranteils weiter steigt.

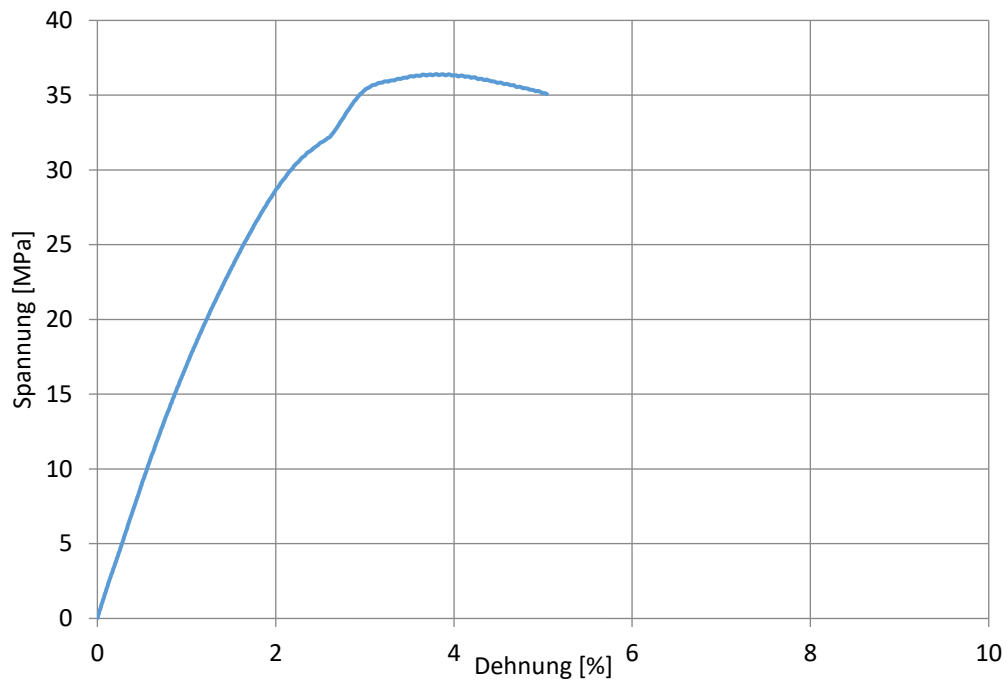


Abbildung 4.42: Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines Polystyrolprüfkörpers (PS143E) mit 10 Gew.-% Glasfaseranteil.

Auffällig ist der obere Bereich des Diagramms in Abbildung 4.42, in dem vor dem eigentlichen Bruch des Prüfkörpers ein deutlicher Bereich des Fließens zu finden ist. Dies ist ein erstes Indiz, dass die Fasern aus dem Verbundmaterial herausgezogen werden. Im späteren Verlauf dieser Arbeit werden hierzu Untersuchungen an den Bruchkanten verschiedener Prüfkörper durchgeführt. Diese können Aufschluss auf den Versagensmechanismus des Bauteils geben.

Durch die Beimischung von Blockcopolymer mit weichen Polyisoprenanteil sollte die Dehnbarkeit der Prüfkörper erhöht werden. Hierzu wurde ein Blockcopolymer aus Polystyrol und Polyisopren mit hohem 3,4- bzw. 1,2-verknüpften Anteilen während der Extrusion zugegeben. Die gemittelten Ergebnisse der zugehörigen mechanischen Untersuchung sind in Abbildung 4.43 gezeigt.

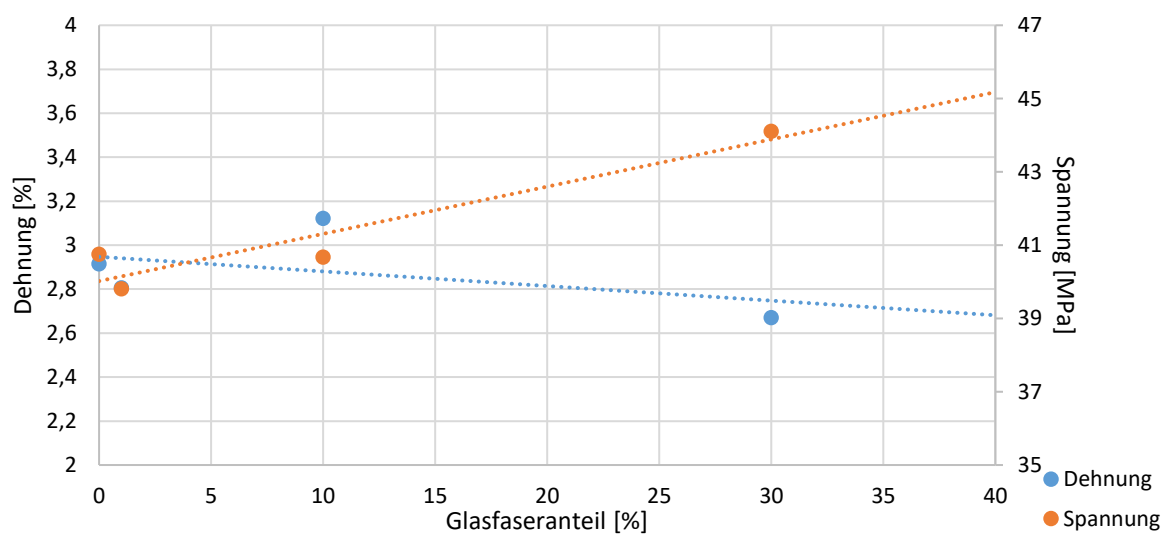


Abbildung 4.43: Spannung und Dehnung verschiedener Polystyrolprüfkörper (PS143E) mit 1 Gew.-% nicht hydrosilyliertem Blockcopolymer und verschiedenen Glasfaseranteilen.

Die Untersuchung zeigt eine deutliche Veränderung des Dehnungsverhaltens der Prüfkörper. Auch bei Faseranteilen von 30% ist die Abnahme der Bruchdehnung nur circa 8%, wo zuvor eine Veränderung von über 30% vorlag. Die weichen Bereiche des Blockcopolymers bilden dabei so etwas wie eine Knautschzone für die Fasermaterialien, was insgesamt in einem dehnbareren Körper bzw. einer gleichmäßigeren Kraftverteilung, trotz erhöhtem Glasfaseranteil, resultiert.

Um den Einfluss der Faserlänge genauer zu untersuchen, wurden in einem der Experimente längere Glasfasern eingesetzt. Hierzu wurden die Fasern GFS der Firma R&G GmbH mit einer mittleren Länge von 3 mm, statt 100 bis 150 μm bei HOP-MIX 2303-A0, eingesetzt. Die mittleren Ergebnisse der Prüfungen sind in Abbildung 4.44 dargestellt.

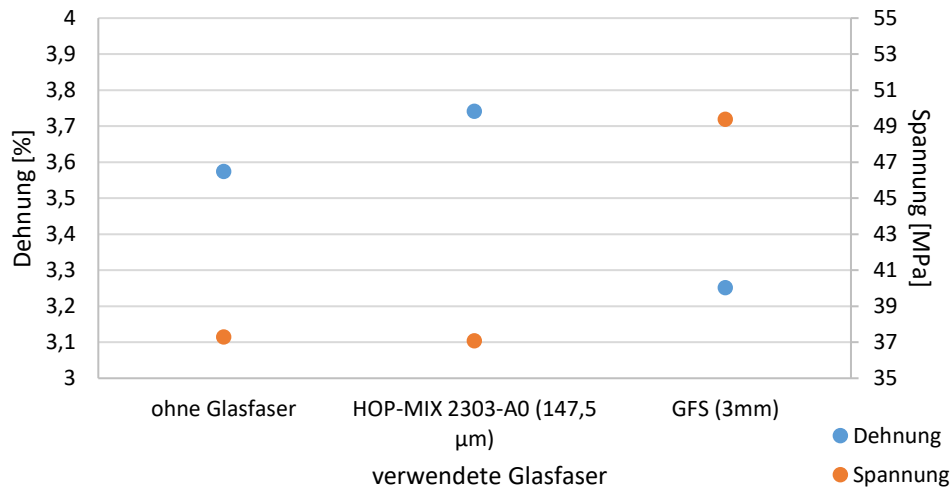


Abbildung 4.44: Vergleich der gemessenen Dehnung und Spannung von Polystyrolprüfkörpern mit 10 Gew.-% unterschiedlich langer Glasfasern.

Wie der Vergleich der Resultate zeigt, war es möglich, Prüfkörper mit erhöhter Spannungsaufnahme jedoch geringerer Dehnung herzustellen. Die Spannung stieg beim Einsatz der langen Fasern von 37 MPa auf über 49 MPa an. Gleichzeitig reduzierte sich allerdings die Bruchdehnung von knapp 3,6% auf 3,2%.

Ähnlich wie die zuvor beschriebenen Prüfkörper mit unterschiedlichen Glasfaseranteilen wurden auch Prüfkörper aus funktionalisierten Glasfasern und Polystyrol hergestellt. Hierzu wurden, wie zuvor beschrieben, die funktionalisierten Glasfasern zusammen mit PS143E im Extruder vermischt und anschließend zu Prüfkörpern extrudiert. Auch bei diesen Prüfkörpern konnten deutliche Lufteinschlüsse festgestellt werden. Ein Vergleich der Ergebnisse der Zug-Dehnungs-Untersuchung mit Literaturdaten ist deshalb auch hier schwierig, da durch die Lufteinschlüsse die Querschnittfläche der Prüfkörper nicht einheitlich definiert ist. Dennoch können entsprechende Ergebnisse der Prüfkörper ohne Funktionalisierung zum Vergleich herangezogen werden. In Abbildung 4.45 ist beispielhaft das Spannungs-Dehnungs-Diagramm der Untersuchung eines mit funktionalisiertem Blockcopolymer und Glasfasern extrudierten Polystyrolprüfkörpers mit einer Bruchdehnung von nahezu 6% und einer Spannung von 33 MPa gezeigt.

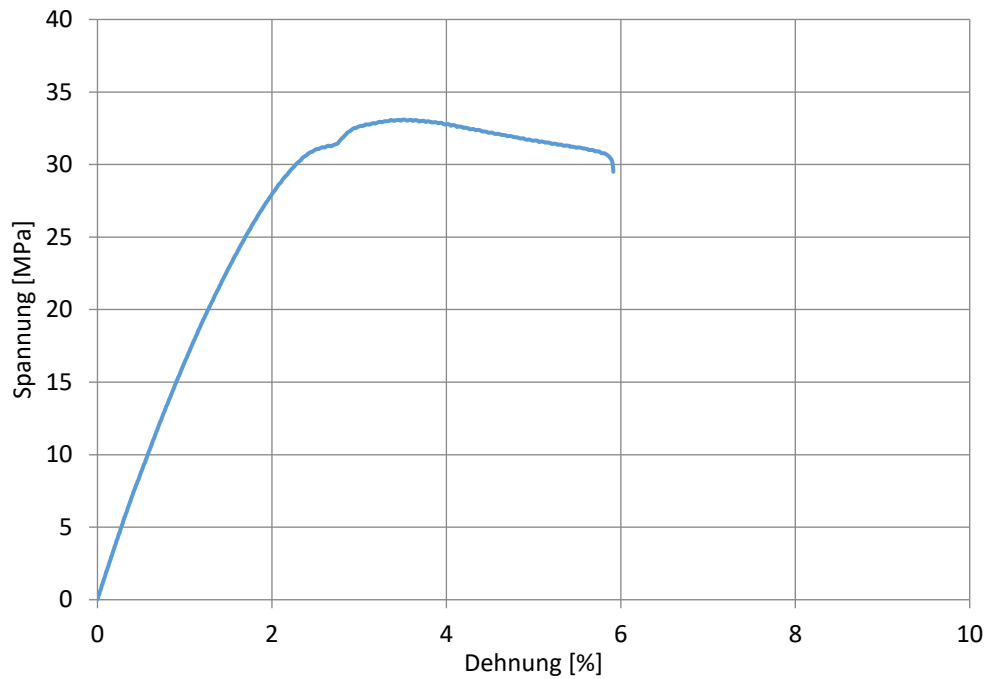


Abbildung 4.45: Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines Polystyrolprüfkörpers (PS143E) mit 10 Gew.-% Glasfaseranteil mit funktionalisierter Blockcopolymerbeschichtung und mit hoher Bruchdehnung von fast 6% und maximaler Spannung von 33 MPa.

Die qualitative Auswertung der Daten ist wie auch zuvor bei den unfunktionalisierten Glasfasern, stark durch den hohen Anteil an Lufteinschlüssen erschwert. Deshalb sind die erhaltenen Werte zwar eine Tendenz, welche die Stabilisierung bestätigen, sie stellen jedoch keine Absolutwerte dar. Die mechanische Prüfung des funktionalisierten Triblockcopolymers ergab eine relativ hohe maximale Spannung von 33 MPa bei einer hohen Bruchdehnung von nahezu 6%. In Abbildung 4.46 sind die Ergebnisse der mechanischen Untersuchung der verschieden zusammengesetzten Prüfkörper dargestellt.

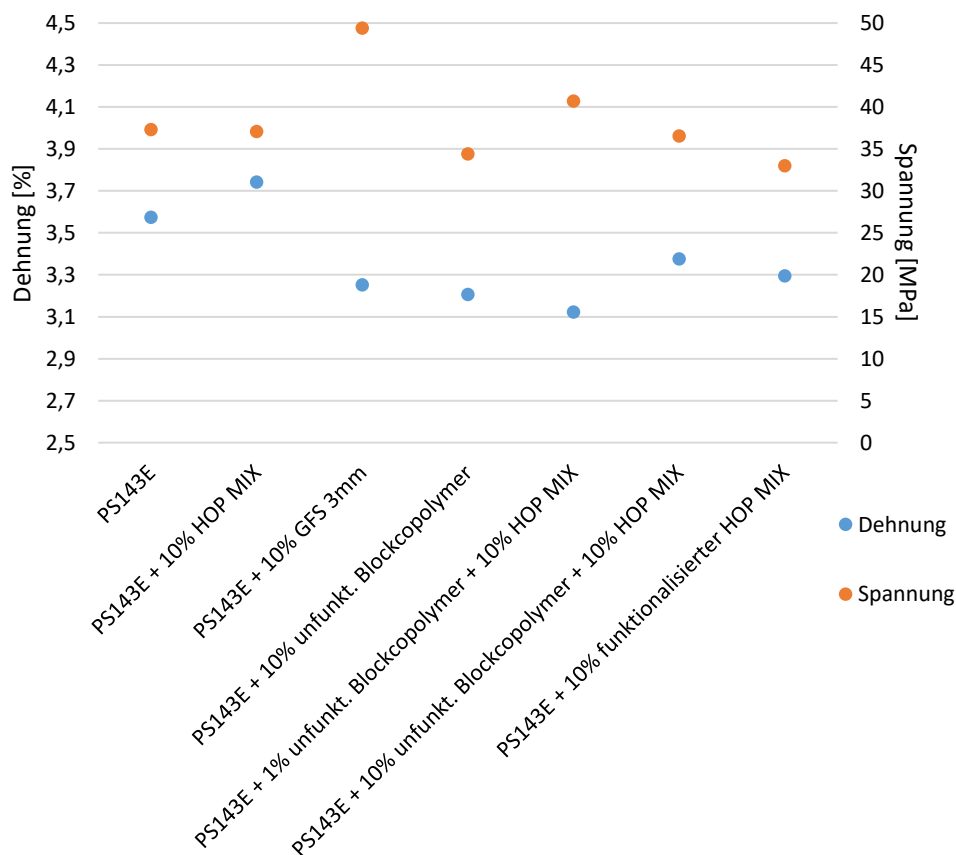


Abbildung 4.46: Zusammenfassung der mittleren Ergebnisse der jeweiligen Spannungs-Dehnungs-Messungen der untersuchten Prüfkörper mit unterschiedlichen Faser- und Blockcopolymeranteilen.

Die Ergebnisse in Abbildung 4.46 zeigen eine geringe Verbesserung der mechanischen Stabilität gegenüber den entsprechenden nicht funktionalisierten Proben. Besonders die Verwendung von längeren Fasern (GFS 3mm) zeigte mit 49,3 MPa eine deutliche Verbesserung der mechanischen Stabilität der Probenkörper. Die Verwendung von nicht funktionalisiertem Blockcopolymer als Zusatz zu Polystyrol ergab eine Verschlechterung sowohl der Dehnbarkeit auf 3,2% als auch der Zugfestigkeit des Materials auf 34 MPa. Durch die Zugabe des Polymers bildeten sich wahrscheinlich Domänen aus, welche insgesamt eine geringere Kohäsion zeigen als reines Polystyrol. Diese Hypothese könnte durch entsprechende Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigt werden, was allerdings nicht Teil dieser Arbeit ist. Indem statt des unfunktionalisierten Blockcopolymer funktionalisierte Fasern im Versuch eingesetzt wurden, konnte auch für die gemessene Spannung ein deutlich besserer Wert von 36,5 MPa erreicht werden.

Im Rahmen dieser Untersuchungen ist es allerdings schwierig, von einer erfolgreichen Kompatibilisierung der Glasfasern in der Polystyrolmatrix zu sprechen. Die Ergebnisse der Messungen liegen relativ nahe beieinander, weshalb ein eindeutiger Effekt im Rahmen der Messgenauigkeit nur schwer zu bestätigen ist. Auch der Verlauf der Zug-Dehnungs-Kurve erlaubt nur einen bedingten Rückschluss auf den Versagensmechanismus des Bauteils, um daraus auf die Festigkeit zwischen Glasfaser und Matrix schließen zu können. Die bisherigen Ergebnisse der Untersuchungen flacher Substrate sind diesbezüglich aussagekräftiger.

Um detailliertere Informationen über den Versagensmechanismus zu erhalten, wurden deshalb weiter Untersuchungen an den verschiedenen, bereits mechanisch untersuchten Prüfkörpern vorgenommen. Insbesondere die Möglichkeit einer unzureichenden Anbindung zwischen Matrix und

Funktionalisierungspolymer könnte eine Erklärung für das ähnliche Abschneiden der Spannungs-Dehnungs-Prüfung bei hydrosilylierten und nicht hydrosilylierten Proben geben.

4.3. Untersuchung der Bruchstelle und der zurückgewonnenen Fasermaterialien

Die Bruchkanten der beschriebenen Prüfkörper wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) betrachtet, wobei die zentralen Fragen lauteten,

1. ob Glasfaserreste an der Oberfläche der Materialien zurückbleiben,
2. ob die Glasfasern aus dem Matrixmaterial herausgezogen wurden,
3. ob Glasfasern an der Bruchkante zerrissen oder zerbrochen wurden.

Bei einer optimalen Haftung der Glasfasern in der Matrix würden die Fasern direkt an der Bruchkante reißen und es würden nur vergleichsweise kurze Faserenden aus dem Matrixmaterial herausragen. Im Gegensatz dazu würden die Glasfasern aus dem Matrixmaterial herausgezogen werden, wenn die Haftwirkung zum Matrixmaterial nur sehr gering ausfällt. Dies könnte allerdings sowohl auf einer schwachen Anbindung auf Faser oder auf Matrixseite beruhen. Außerdem wurden mikroskopische Untersuchungen unfunktionalisierter und funktionalisierter Glasfasern sowohl vor der Extrusion als auch danach durchgeführt. Damit soll herausgefunden werden, ob und in wie weit die mechanische Beanspruchung während der Extrusion die Form bzw. Gestalt der eingesetzten Fasern veränderte.

4.3.1. Untersuchung der Bruchkante der Prüfkörper

Die Bruchkante eines Bauteils ist die erste und meist am einfachsten zugängliche Information für die Bewertung einer Zerstörungsprüfung. Um die Veränderungen bewerten zu können ist in Abbildung 4.47 die Oberfläche eines ungefüllten Prüfkörpers wie er aus der mechanischen Untersuchung kommt, gezeigt. Es sind keinerlei Fasern zu erkennen und die Oberfläche ist schuppig gebrochen. Ein derartiges Bruchbild wird bei spröden und harten Materialien erhalten.

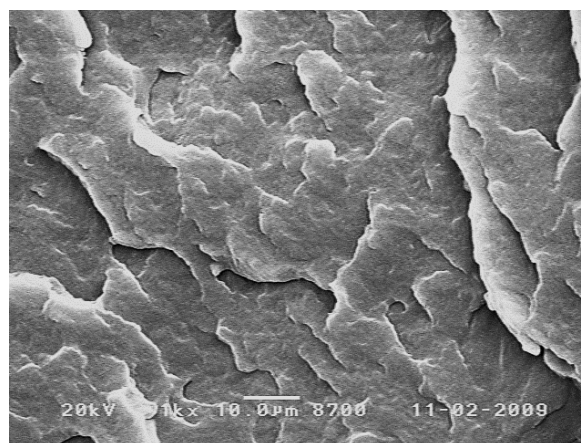


Abbildung 4.47: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Bruchkante eines Prüfkörpers ohne Glasfasern und ohne funktionalisiertem Blockcopolymer nach der Zug-Dehnungs-Prüfung.

In Abbildung 4.48 ist exemplarisch eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Bruchkante eines Polystyrolprüfkörpers mit 10 Gew.-% Glasfasern des Typs HOP MIX 2303-A0 gezeigt. Hier sind noch deutliche Reste der eingebetteten Glasfasern sowie Löcher der herausgezogenen Glasfasern zu erkennen.

Beim Bruch des Prüfkörpers ist also der größte Teil der Glasfasern aus dem Matrixmaterial herausgezogen worden, weshalb dieser Versagensfall bei faserverstärkten Materialien auch Faser-pullout genannt wird.

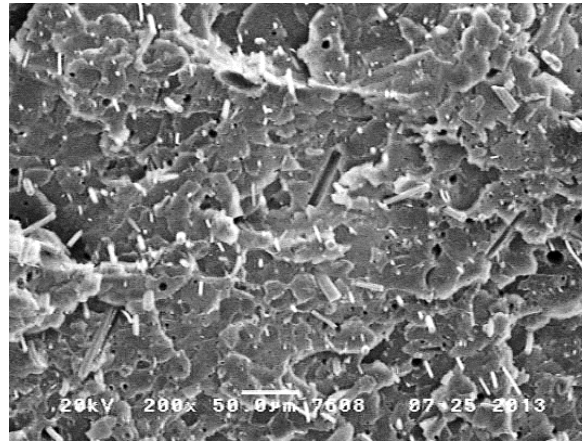


Abbildung 4.48: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Bruchkante eines mit einem Glasfaseranteil von 10 Gew.-% unfunktionalisierter Fasern (HOP-MIX 2303-A0) extrudierten Prüfkörpers aus Polystyrol (PS143E) nach der Zug-Dehnungs-Prüfung.

Die Aufnahme zeigt homogen verteilte Fasern, die auch zu großen Teilen nahezu senkrecht aus der Bruchkante herausstehen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Faserausrichtung während der Extrusion im mittleren Bereich des Prüfkörpers entlang der Flussrichtung also parallel zur Zugrichtung, erfolgt ist. Das Verhältnis aus Faserdurchmesser und Faserlänge deutet allerdings darauf hin, dass die Fasern kürzer sind, als ursprünglich eingesetzt. Dies könnte entweder aus der mechanischen Beanspruchung während des Zug-Dehnungs-Versuchs resultieren oder im Zuge der Extrusion der Fasern gesehen.

In Abbildung 4.49 ist die Aufnahme der Bruchkante eines Prüfkörpers mit hohem Glasfaseranteil von 30 Gew.-% gezeigt. Bei gleicher Vergrößerung sind hier deutlich mehr Fasern, aber auch deutlich mehr Löcher an der Oberfläche zu erkennen. Wie nicht anders zu erwarten handelt es sich auch hierbei um ein Herausziehen der Glasfasern aus der Polystyrolmatrix also einem Faser-pullout. Auch hier sind die Fasern homogen verteilt und ragen nahezu senkrecht aus der Oberfläche der Bruchkante. Die Länge der Fasern ist auch hier kürzer als zu erwarten.

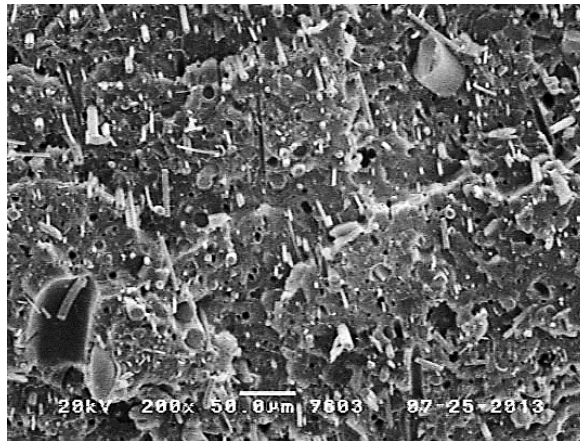


Abbildung 4.49: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Bruchkante eines mit einem Glasfaseranteil von 30 Gew.-% (HOP-MIX 2303-A0) extrudierten Prüfkörpers aus Polystyrol (PS143E) nach der Zug-Dehnungs-Prüfung.

Bei den Prüfkörpern mit längeren Glasfasern als Füllmaterial ist der angesprochene Fall auf Grund der größeren Fasern besonders gut zu erkennen. Hierzu ist in Abbildung 4.50 die Oberfläche eines gebrochenen Prüfkörpers mit langen Glasfasern (GFS 3 mm) gezeigt. Hier sind sowohl die herausragenden Glasfasern wie auch die entsprechenden Löcher gut zu erkennen. Links daneben ist die Nahaufnahme einer herausgezogenen Faser gezeigt, an der sich Reste von Polymer erahnen lassen, die auf eine geringe Haftung zwischen Glasfaser und Polymer schließen lassen. Da bei diesen Prüfkörpern jedoch keine haftvermittelnden Polymere eingesetzt wurden, ist diese nur sehr schwach ausgeprägt. Möglicherweise handelt es sich sogar nur um Splitter des Matrixmaterials. Die Verteilung der Fasern ist auch hierbei ausreichend homogen und die Fasern ragen ebenso nahezu senkrecht aus der Bruchebene. Die Länge der Fasern von anfangs drei Millimetern ist allerdings eindeutig verringert worden.

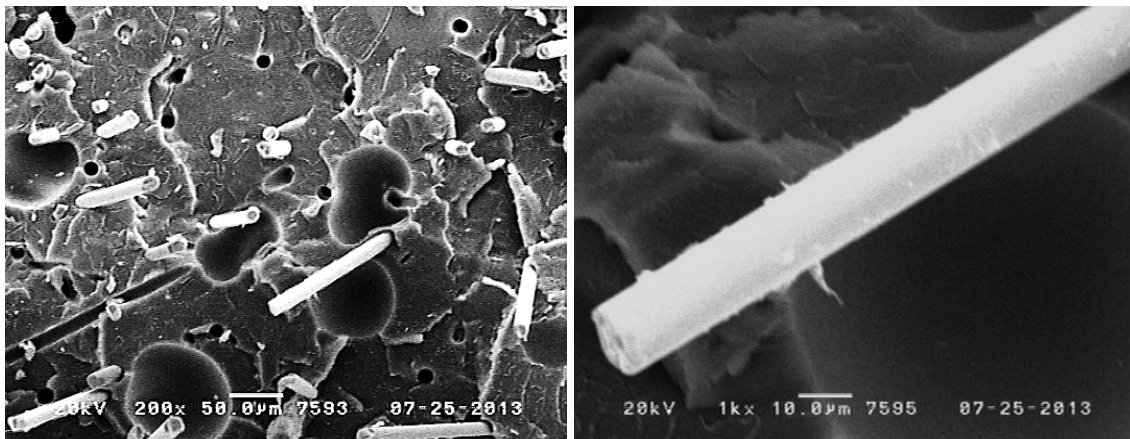


Abbildung 4.50: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines mit 10 Gew.-% deutlich längeren Glasfasern (GFS 3 mm) extrudierten Prüfkörpers aus Polystyrol (PS143E) nach der Zug-Dehnungs-Prüfung. Links: 200-fache Vergrößerung; rechts: 1000-fache Vergrößerung.

Die Oberfläche der Prüfkörper mit funktionalisierten Glasfasern wurde ebenfalls optisch hinsichtlich ihrer Oberflächenbeschaffenheit untersucht. Die Ergebnisse hierzu sind in Abbildung 4.51 gezeigt. Links daneben ist zum Vergleich die Oberfläche eines Prüfkörpers mit nicht funktionalisierten Glasfasern abgebildet.

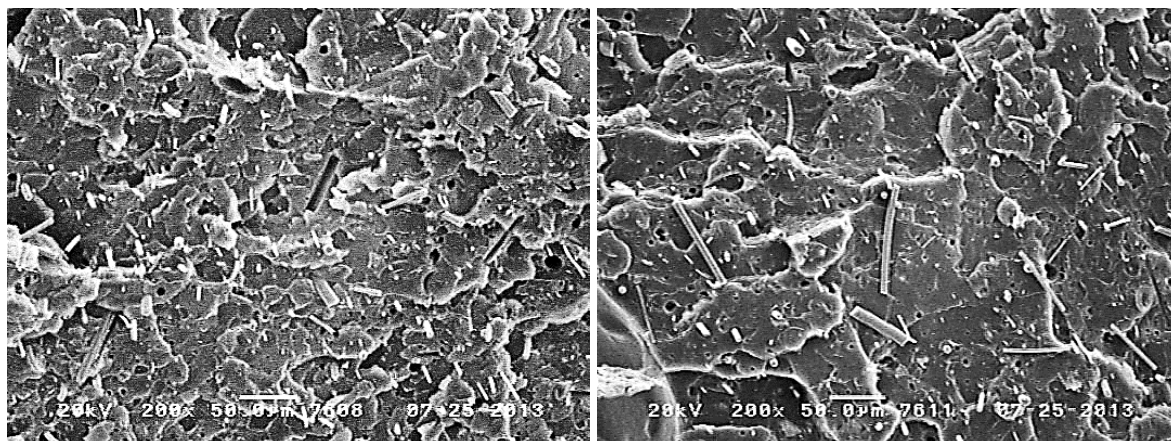


Abbildung 4.51: links: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Bruchkante eines mit einem Faseranteil von 10 Gew.-% (HOP-MIX 2303-A0) funktionalisierter Fasern extrudierten Prüfkörpers aus Polystyrol (PS143E) nach der Zug-Dehnungs-Prüfung; rechts: Bruchkante eines analogen Prüfkörpers mit nicht funktionalisierten Fasern.

Der Vergleich der beiden Oberflächen der Prüfkörper ohne Kompatibilisierung und mit Triblockcopolymer-Kompatibilisierung der Glasfasern zeigt eine geringe Verbesserung dahingehend, dass ein Großteil der Glasfasern nahe der Bruchkante gebrochen ist. Allerdings ist der Unterschied nur sehr gering, so dass auf der Grundlage der mikroskopischen Daten nicht mit Sicherheit von einer Erhöhung der Haftwirkung zwischen Glasfaser und Matrixpolymer ausgegangen werden kann. Ansonsten zeigen die Lochverteilung bzw. Faserverteilung auch hier hohe Homogenität. Die Länge der Fasern scheint allerdings noch geringer als im Fall der Prüfkörper ohne funktionalisierte Glasfasern. Dies würde für eine Erhöhung der Haftwirkung zwischen Glasfaser und Matrixmaterial sprechen.

Um die Anbindung des zur Kompatibilisierung verwendeten Blockcopolymers an die Glasfasermaterialien zu bestätigen, wurden die Prüfkörper für 72 Stunden in Tetrahydrofuran aufgelöst, um die Fasermaterialien wieder zurückzugewinnen. Diese wurden anschließend mit Lichtmikroskopie hinsichtlich ihrer Beschaffenheit untersucht und mit unbehandelten Fasern sowie bewusst zermahlenen Fasern verglichen. Dies ermöglicht Rückschlüsse auf die mechanische Beanspruchung der Glasfasern während der Extrusion.

In Abbildung 4.52 sind unfunktionalisierte und nicht mechanisch beanspruchte Glasfasern vom Typ HOP MIX 2303-A0 abgebildet. Darunter in Abbildung 4.53 sind dieselben Fasern gezeigt, jedoch nachdem sie manuell in einem Mörser grob zermahlen wurden. Als drittes sind in Abbildung 4.54 diejenigen Fasern gezeigt, welche, nachdem sie funktionalisiert und extrudiert wurden, durch Extraktion des Matrixpolymers zurückgewonnen wurden.

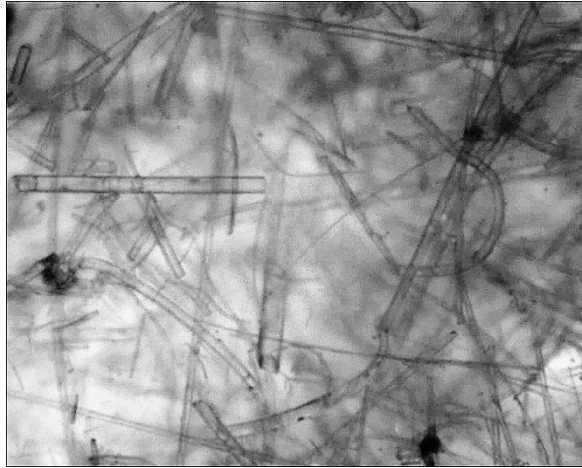


Abbildung 4.52: Lichtmikroskopische Aufnahme unfunktionalisierter und unverarbeiteter Glasfasern (HOP-MIX-2303-A0).

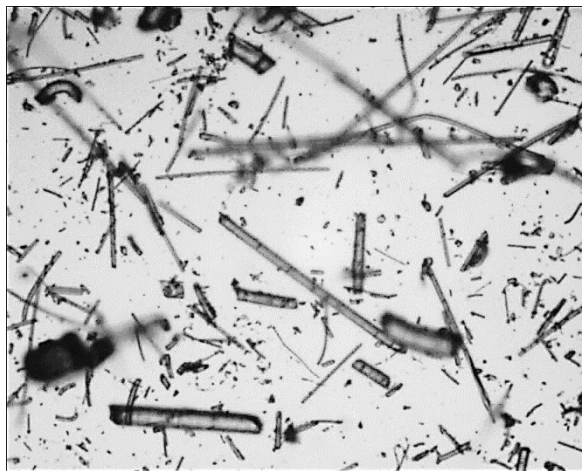


Abbildung 4.53: Lichtmikroskopische Aufnahme unfunktionalisierter und manuell zermahlener Glasfasern (HOP MIX 2303-A0).

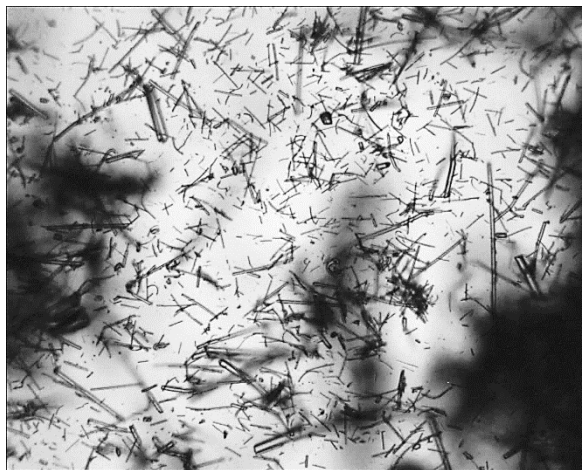


Abbildung 4.54: Lichtmikroskopische Aufnahme unfunktionalisierter, mit Polystyrol (PS143E) extrudierter und anschließend für 72 Stunden in Tetrahydrofuran extrahierter Glasfasern (HOP-MIX 2303-A0).

Der Vergleich der manuell zermahlenden Fasern und der zurückgewonnenen Fasern zeigt in beiden Fällen die starke Veränderung der Faserlänge. Offensichtlich wurden die eingesetzten Glasfasern durch die bei der Extrusion hervorgerufenen großen Scherkräfte zermahlen. Durch die drastische Längenreduktion kann die mechanische Beanspruchung nicht mehr über einen großen Bereich verteilt werden und die

verstärkende Wirkung fällt deutlich geringer aus als mit entsprechend längeren Fasern. Dies zeigt auch der Vergleich der mechanischen Untersuchung der Polystyrolprüfkörper mit Kurzglasfasern und Langglasfasern. Zwar wurden diese auch extrudiert, jedoch zeigen die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen aus Abbildung 4.44, dass die Länge nach der Extrusion zwar ebenfalls abgenommen hat, jedoch weiterhin größer ist als diejenige der zermahlenen Mikrofasern vom Typ HOP MIX 2303-A0. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Glasfasern vor der Extrusion und nach dem Herauslösen aus den extrudierten Prüfkörpern zeigen einen deutlichen Unterschied der Faserlängen wie die Ermittlung der Faserlängen in Abbildung 4.55 zeigt.

Abbildung 4.55: Lichtmikroskopische Aufnahme links: unfunktionalisierte, nicht extrudierte Glasfasern (mittlere angenäherte Faserlänge 177,5 μm); rechts: funktionalisierte und extrudierte Glasfasern nach der Extraktion aus einem Polystyrolprüfkörper (mittlere angenäherte Faserlänge 38,7 μm).

- Rückstände des Blockcopolymers an der Oberfläche der Glasfasern konnten nach der zerstörenden Untersuchung der Prüfkörper nicht eindeutig nachgewiesen werden
- Die Lochverteilung und Häufigkeit weisen stark darauf hin, dass die Glasfasern aus dem Matrixmaterial herausgezogen wurden also ein Faser-Pullout vorliegt
- Die Länge der herausragenden Glasfasern ist relativ gering, jedoch vorhanden. Der Bruch geschieht erst bei einer Querbewegung also nach dem Bruch des Bauteils

4.4. Zusammenfassung der Ergebnisse

verwendet, die durch geringe Anpassungen auf eine Vielzahl von Monomeren und Funktionalisierungsreagenzien anwendbar sind. Im Speziellen wurde die Syntheseroute an einem System aus Polystyrol als einen der verbreitetsten thermoplastischen Kunststoffe, und Glasfasern untersucht.

Zur Synthese wurde erfolgreich die anionische Polymerisation gewählt, da diese den Aufbau von Blockcopolymeren ermöglicht und gleichzeitig auf ein breites Spektrum von Monomeren anwendbar ist. Durch die Verwendung von Dien-Monomeren zur Copolymerisation konnten, bei entsprechender Reaktionsführung, vinylische Seitenketten im Blockcopolymer erzeugt werden. Diese sind für eine Vielzahl von Funktionalisierungsreagenzien gut geeignet und erweitern das potentielle Spektrum möglicher Materialpaarungen.

Diese Arbeit stellt erstmals die Synthese eines Triblockcopolymers aus Polystyrol und Polyisopren mit unterschiedlich stark ausgeprägten Verknüpfungsarten in den Polyisoprenabschnitten vor. Hierbei gelang es, durch einen Lösungsmittelwechsel zwischen dem Aufbau des zweiten und dritten Blocksegments zunächst einen hauptsächlich 1,4-verknüpften Abschnitt im zweiten Teil mit einem stark 1,2- und 3,4-verknüpftem Polyisoprenabschnitt im dritten Teil des Triblockcopolymers zu verwirklichen. Durch die umfangreichen Untersuchungen zum Einfluss der Polarisation des Lösungsmittels, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, war es möglich die Reaktionsführung derart anzupassen, dass bei möglichst geringer Veränderung der Parameter der Verknüpfungsanteil maximal invertiert wird. Hierzu wurde ein breites Spektrum an Daten der anionischen Polymerisation von Isopren in reinen Lösungsmitteln und in Mischungen verschiedener polarer und unpolarer Lösungsmittel bestimmt. Die umfangreichen Daten zur Abhängigkeit des Polyisopren-Verknüpfungsmusters bei unterschiedlichen Mischungen von unpolarem Cyclohexan und polarem Tetrahydrofuran wurden schließlich genutzt, um den optimalen Reaktionsablauf daraus zu ermitteln. Wie erfolgreich gezeigt werden konnte, wird bereits bei einem Anteil von wenigen Prozent Tetrahydrofuran in Cyclohexan ein stark 1,2- und 3,4-verknüpftes Polyisopren gebildet.

Um die im Zuge der Untersuchungen aufgetretenen Hindernisse bei der Bestimmung des Verknüpfungsanteils durch sich gegenseitig überlappende Integrale der charakteristischen Signale im ^1H -NMR-Spektrum zu überwinden, wurde eine neue Methode zur Erzeugung Basislinien-getrennter Signale entwickelt. Dieser innovative Lösungsweg wurde durch die gezielte Funktionalisierung von nicht 1,4-verknüpften Polyisopren-Doppelbindungen unter Verwendung geeigneter Katalysatoren und Reagenzien ermöglicht. Es konnte erstmals gezeigt werden, dass ein System aus Platindioxid und Chlormethyl-dimethylsilan in Toluol zur Hydrosilylierung vinylischer Doppelbindungen des 1,2- und 3,4-verknüpften Polyisoprens geeignet ist, jedoch nicht für die 1,4-verknüpften Anteile. Diese neue Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit auch dazu verwendet, die Integrationsgrenzen sich überlappenden Signale dieses Typs anzupassen, um einen möglichst einfachen Zugang zu den Anteilen der jeweiligen Strukturen zu erreichen.

Indem im Rahmen der vorliegenden Arbeit gezeigt werden konnte, dass die Synthese eines Triblockcopolymers aus Polystyrol, stark 1,4-verknüpftem Polyisopren und bevorzugt 1,2- bzw. 3,4-verknüpftem Polyisopren realisiert werden konnte, liegt erstmals ein Polymer vor, welches individuell auf die Anforderungen als Haftvermittler zwischen Polystyrol und Glas angepasst werden kann. Durch die Umsetzung mit Halogen- oder Alkoxysilanen in Anwesenheit des platinbasierenden KARSTEDT-Katalysators wurden Strukturen geschaffen, welche sehr gut zur Anbindung an Glasoberflächen geeignet sind. Somit konnte erstmals ein polymeres System auf der Grundlage von Polystyrol und funktionalisiertem Polyisopren zur Anwendung als Haftvermittler von Polystyrol an Glassubstrate generiert werden.

Zur Analyse der hoch reaktiven hydrosilylierten Polymere konnte gezeigt werden, dass sich eine Insitu-Umsetzung mit *n*-Buthyllithium nur bedingt zum Erhalten einer Analyseform eignet. Nach einer erfolgreichen Umsetzung liegen die charakteristischen Signale des Produktes jedoch nicht von denen des Polymerrückgrates separiert vor und konnten entsprechend nicht quantifiziert werden. Durch die Verwendung von deuteriertem Toluol für die Hydrosilylierung des Triblockcopolymers mit Ethoxysilanen in Anwesenheit des KARSTEDT-Katalysators konnten dennoch auf einfache und einfallsreiche Weise Spektren zur Untersuchung der Reaktionsprodukte ermöglicht werden.

Das zusätzliche Einfügen des 1,4-verknüpften und damit weicheren Mittelsegments erlaubt es, dass die Grenzfläche zwischen Polystyrol-Matrix und Glasoberfläche auf Deformationen in geringem Masse ein elastisches Verhalten zeigt. Dadurch kann die mechanische Stabilität positiv beeinflusst werden. Vorausschauen wurden durch die Verwendung von Isopren im dritten Block des Triblockcopolymers zwei sich unterscheidende vinylische Doppelbindungen erzeugt. Diese können individuell umgesetzt werden oder gemeinsam mit den 1,4-verknüpften Blocksegmenten zu hochverzweigten Netzwerken vulkanisiert werden.

Die verschiedenen erfolgreichen Polymerisationen konnte mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie sowie Gelpermeationschromatographie bestätigt werden. Alle Daten stimmen sehr gut mit den erwarteten Ergebnissen überein. Dies ist nicht zuletzt der guten Kontrollierbarkeit der anionischen Polymerisation zu verdanken, sondern ebenfalls der selektiven Funktionalisierbarkeit der unterschiedlichen Verknüpfungsarten durch den Einsatz moderner Übergangsmetallkatalyse bei der Hydrosilylierung.

Es konnte weiterhin im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass eine Anbindung des beschriebenen funktionalisierten Triblockcopolymers sowohl auf flachen als auch auf Glasfasersubstraten gut durchführbar ist. Mit Hilfe von ATR-FTIR-Messungen und Kontaktwinkelmessungen wurde mit Erfolg die Anwesenheit des speziell für Glassubstrate hergestellten Materials auf der Oberfläche funktionalisierter Objektträger bestätigt. Auch konnte gezeigt werden, dass die Anbindung gegen ein mehrtägiges Abwaschen in einer Soxhlet-Apparatur mit einem geeigneten Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran stabil ist. Eine zusätzliche Vorbehandlung der Glassubstrate mit konzentrierter Natronlauge hatte eine weitere Verbesserung der Anbindung der Triblockcopolymere zur Folge. So konnten vor der Funktionalisierung Kontaktwinkel auf den reinen Glassubstraten von circa 30° und mit Natronlauge vorbereiteten Glassubstraten von circa 60° gefunden werden. Nach der Funktionalisierung konnten durchgängig Kontaktwinkel von bis zu 105° realisiert werden. Diese große Änderung des Kontaktwinkels liegt an der Polaritätsumkehr der Oberfläche, die durch eine erfolgreiche Funktionalisierung der polaren Glasoberfläche mit den unpolaren Blocksegmenten des neuartigen Triblockcopolymers ausgebildet wurde.

Die Ergebnisse der Differenzspektren der ATR-FTIR-Messungen wie auch Messungen der Kontaktwinkel vor und nach dem Waschen mit Tetrahydrofuran, zeigen ausgesprochen gute Übereinstimmung mit einander. Beide zeigen gut die hohe Affinität des neuartigen Materials zu den eingesetzten Glassubstraten.

In analogen ATR-FTIR-Messungen konnten ebenfalls mit Erfolg entsprechende Ergebnisse für funktionalisierte Glasfasern bestimmt werden. Für diese wurden zudem thermogravimetrische Messungen durchgeführt, statt der zuvor genannten Kontaktwinkelmessungen, die für Fasermaterialien nicht geeignet sind. Bei der Gewichts-differenzbestimmung mittels Thermogravimetrie wurde zwischen 300°C und 500°C eine Abnahme von 40% gemessen, woraus sich eine Schichtdicke von 0,5 bis 1,5 µm, je nach Faserlänge, berechnen lässt.

Zur Bewertung der mechanischen Fähigkeiten der neuartigen Materialien konnten erfolgreich Zug-Dehnungs-Experimente an verschiedenen Prüfscenarien durchgeführt werden. Die Bruchkanten dieser Proben wurden anschließend optisch mittels Rasterelektronenmikroskopie und Lichtmikroskopie untersucht, wodurch weiterführende Informationen zur Stabilität der Anbindung gewonnen werden konnten.

Für die zug-Dehnungs-Experimente wurden flache Substrate in unterschiedlichen Schichtaufbauten mit einander verklebt und anschließend untersucht. Dabei wurde sowohl reines Polystyrol als auch nicht funktionalisiertes Triblockcopolymer als Vergleichsmaterial zur Ermittlung der mechanischen Stabilität eingesetzt. Diese konnten mit den Ergebnissen der mit hydrosilyliertem Triblockcopolymer funktionalisierten Oberflächen mit und ohne zusätzlicher Polystyrolschicht verglichen werden. Im Zuge dieser Experimente konnte eindeutig gezeigt werden, dass eine Verklebung ohne Funktionalisierung durch reaktive Alkoxysilane in keiner guten mechanischen Stabilität resultiert. Die Anbindung der Polymere zu den Glassubstraten ist wegen der fehlenden Wechselwirkungen sehr schwach. Dies stimmte auch mit den Betrachtungen des Bruchbildes, welches sich rein adhäsiv darstellte, überein.

Eine Verbesserung der Anbindung konnte durch den Einsatz des hydrosilylierten Triblockcopolymers erreicht werden. Indem ausschließlich das neue Material zum Verkleben zweier Glassubstrate genutzt wurde, konnte eine derart hohe mechanische Stabilität des Verbundes erreicht werden, dass es zu einem Substratbruch im Glasobjektträger kam. Die Klebestelle war nach der zerstörenden Prüfung weiterhin vollkommen intakt.

Indem zusätzlich eine Polystyrolschicht zwischen die verbundenen Objektträger eingefügt wurde, konnte gezeigt werden, dass die mechanische Belastbarkeit eines Verbundwerkstücks aus Glas, funktionalisiertem Triblockcopolymer und Polystyrol unmittelbar von der Kohäsion der Polystyrolschicht abhängt. Anders als ohne das neuartige Polymer wurde hier kein Bruch zwischen den Grenzflächen, sondern innerhalb der Polystyrol-Phase gefunden. All diese Ergebnisse konnten auch erfolgreich mit kommerziell erhältlichen Materialien verglichen werden. Dabei stach besonders die sehr gute Eignung des neuartigen funktionalisierten Triblockcopolymers zur direkten Verklebung von Glassubstraten heraus die ohne Abstriche mit kommerziellen Systemen mithalten konnte.

Bei den entsprechend durchgeführten Zug-Dehnungs-Experimenten mit extrudierten Prüfstäben aus Polystyrol und zuvor mit funktionalisiertem Triblockcopolymer imprägnierten Glasfasern konnte die kritische Komponente ebenfalls identifiziert werden. So konnte gezeigt werden, dass nur eine geringe Verbesserung für glasfaserverstärkte Polystyrolprüfkörper erreicht wurde, was sich mit den gefundenen Daten der flachen Substrate, bei denen Polystyrol zwischen den Objektträgern zum Einsatz gekommen war, deckt. Für die untersuchten Prüfkörper wurden Microglasfasern mit einer mittleren Faserlänge von circa 177 μm verwendet. Diese verteilen die auftretenden Spannungen jeweils nur über einen sehr kleinen Bereich. Ihr Potential die Spannung auf ein größeres Volumensegment zu verteilen, hängt zudem stark von der Anbindung der Faser an das Matrixmaterial ab. Die ermittelte Bruchspannung lag in fast allen Fällen im Bereich von 34 MPa, was jedoch auch ohne die verstärkenden Fasern erzielt werden konnte. Durch Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass die Fasern aus der Polystyrol-Matrix herausgezogen wurden also zu großen Teilen ein Faser-Pull-out vorlag. Die Bruchkanten der Fasern lagen nahe der Bruchfläche des Prüfkörpers, sodass davon ausgegangen werden kann, dass zunächst der Prüfkörper gedehnt wurde, die Fasern geringfügig in der Matrix verschoben wurden, bis sie durch eine Bewegung quer zur Zugrichtung brachen. Durch die Verwendung langer und stabilerer Glasfasern mit einer Länge von circa 3 mm konnte eine deutlich bessere Kraftverteilung über den Prüfkörper erreicht werden, sodass es möglich war die Bruchspannung erfolgreich auf 49 MPa zu steigern.

Im Rahmen der Untersuchungen zur mechanischen Stabilität der Kompositmaterialien wurden die Fasern durch Extraktion in einer Soxlet-Apparatur erfolgreich zurückgewonnen und konnten durch lichtmikroskopische Aufnahmen untersucht werden. Dabei konnte gezeigt werden, dass im Zuge der Extrusion die Glasfasern erheblich in Mitleidenschaft gezogen wurden. Durch die hohen Scherkräfte während der Extrusion wurden die Glasfasern regelrecht zermahlen. Für die nicht mechanisch beanspruchten Glasfasern des HOP-MIX 2303-A0 wurde eine mittlere Faserlänge von circa 177 μm bestimmt. Die Länge der Glasfasern nachdem diese extrudiert und anschließend zurückgewonnenen wurden, betrug jedoch nur noch 39 μm . Damit wurde erfolgreich gezeigt, dass wegen der Verkürzung der Fasern die auftretenden Spannungen über einen geringeren Bereich als erwartet verteilt wurden, weshalb keine nennenswerte Verbesserung zu beobachten war.

Insgesamt konnte mit Erfolg gezeigt werden, dass durch die Verringerung der Faserlänge und die unerwartet geringe Anbindung der haftwirksamen Schicht an die Polystyrolmatrix keine ausgeprägte Verbesserung der mechanischen Stabilität von glasfaserverstärkten Polystyrolhybridmaterialien erreicht wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch ein verstärktes Augenmerk auf die Synthese der funktionalen Materialien und die Anbindung der Polymere an Glassubstrate gelegt. Hierbei konnte sowohl die gewählte Syntheseroute in vollem Umfang erfolgreich umgesetzt werden als auch die starke Anbindung der geschaffenen Materialien an die verschiedenen Glassubstrate bestätigt werden. Besonders auffällig ist die sehr gute Haftwirkung der neuen funktionalen Polymere wie sie bei der mechanischen Untersuchung der flachen Substrate gefunden wurde.

Durch den Einsatz der anionischen Polymerisation und der Verwendung von Dien-Monomeren konnte erfolgreich das Grundrepertoire für ein breit aufgestelltes Baukastensystem zur Kompatibilisierung verschiedenster Matrix-Substrat-Kombinationen vorgestellt werden. Durch Copolymerisation mit anderen Monomeren lässt sich dieses auf einfache Weise erweitern. Durch die ebenso hohe Flexibilität der Funktionalisierungen vinylicher Doppelbindungen ergeben sich daraus zahllose Kombinationsmöglichkeiten von Matrix- und Substratmaterialien und runden so das Baukastensystem ab.

5. Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass das neuentwickelte System aus Polystyrol, 1,4-verknüpftem Polyisopren und funktionalisiertem 1,2 bzw. 3,4-verknüpftem Polyisopren grundsätzlich in der Lage ist, Materialien aus Glas in einer Polystyrolmatrix zu stabilisieren. Dennoch sind in vielen Fällen bei thermoplastischen Kunststoffen die schwach ausgeprägten kohäsiven Kräfte ein limitierender Faktor für die mechanische Belastbarkeit des jeweiligen Hybridmaterials. Erst durch den Einsatz großer Faseranteile oder sehr langer Fasern bzw. Fasermatten wäre dieses ausreichend kompensierbar.

Eine weitere Steigerung der Performance des vorliegenden Systems könnte zum Beispiel durch eine Verlängerung des Polystyrolsegmentes im Triblockcopolymer erreicht werden, um die Verschlaufungen mit dem Matrixpolymer zu verstärken. Dies würde zu einer Verbesserung der Haftung zwischen Matrix und Haftvermittler führen. Durch eine weitere Erhöhung der Funktionalisierungsdichte mit entsprechenden Silankomponenten könnte auch die Anbindung zum Substrat verstärkt werden. Diese zeigt jedoch bereits schon jetzt eine sehr gute Haftung.

Eine Optimierung des Extrusionsprotokolls des vorliegenden Systems sollte hilfreich sein, um die teils starken Lufteinschlüsse zu reduzieren bzw. gänzlich zu vermeiden. Blasenfreie Probekörper sollten eine deutlich verbesserte mechanische Stabilität als die bisherigen Prüfkörper aufweisen. Gleichzeitig wäre der Einsatz eines Kneters zur Mischung und Extrusion der faserverstärkten Kunststoffe denkbar, um die auftretenden Scherkräfte bei der Extrusion im Mikroextruder und die damit verbundene Verringerung der Faserlänge zu verringern.

Hinsichtlich weiterführender Charakterisierungsmethoden des neuen, vorgestellten Systems eröffnen sich ebenfalls weitere Herangehensweisen. Um zu überprüfen, ob es sich bei dem vorliegenden Hybridmaterial um Monolagen oder komplexe Netzwerke handelt, wäre die Schichtdickenbestimmung mit Hilfe von Ellipsometrie oder Dünnschnittaufnahmen mit anschließenden transmissions-elektronenmikroskopischen Aufnahmen möglich. Auch weiterführende Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie könnten zusätzliche Erkenntnisse liefern.

Hinsichtlich der Kraftverteilung entlang der Faserrichtung würden computertomografische Aufnahmen Informationen sowohl der Längen wie auch der Ausrichtung der Fasern innerhalb der Matrix geben. Mit derlei Informationen könnten sowohl die Länge der eingesetzten Fasern als auch die angewendeten Parameter beim Spritzguss der Prüfkörper auf die mechanischen Anforderungen angepasst werden.

Das Ziel, ein Baukastensystem für die Kompatibilisierung verschiedenster Materialien und Substrate zu erreichen, wurde dank des Einsatzes der anionischen Polymerisation und der Verwendung von Dien-Monomeren optimal umgesetzt. Weitere Schritte könnten die Variation der eingesetzten Matrixpolymere und die Veränderung der zu kompatibilisierenden Faserarten darstellen. Die Vielfalt des Baukastensystems ermöglicht es, dabei nahezu alle anionisch polymerisierbaren Monomere einzusetzen. Je nach Reaktivität kann das entsprechende Blockcopolymer von der Dien-Seite oder der Matrix-Seite aufgebaut werden und anschließend funktionalisiert werden.

Indem Dien-Monomere zur Synthese des Copolymers eingesetzt wurden, liegen mit den zahlreichen vinylischen Doppelbindungen optimale Voraussetzungen für die Umsetzung mit einem breiten Spektrum an Funktionalisierungsreagenzien vor. Hier besteht die Möglichkeit, zum Beispiel durch eine Epoxidierungsreaktion und anschließende Aufarbeitung mit wässriger Natronlauge eine deutliche Hydrophilierung des Blocks zu erzeugen. Ebenso könnte mit einer MICHAELIS-ABRUZOW-Reaktion eine

Phosphorylierung des Polyisoprenblocks erreicht werden und diese zur Anbindung an Metalloberflächen genutzt werden.²⁵

Die detaillierten Untersuchungen zur Beeinflussung des Verknüpfungsmusters der anionischen Polymerisation von Isopren in verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen bilden die Grundlage weiterer Forschungsbemühungen. Sowohl unterschiedliche Blockcopolymere, wie auch zahlreiche verzweigte Copolymere sind hierbei denkbar und ermöglichen es neue Anwendungsfelder zu erschließen.

Über die parallel untersuchte Synthesestrategie über die anionische Blockcopolymerisation von 1,4-Divinylbenzol, die jedoch nicht Teil dieser Arbeit geworden ist, besteht ebenfalls die Möglichkeit, im Baukastensystem die gewünschten Strukturmerkmale der nachträglichen Funktionalisierung bzw. der internen Vernetzbarkeit in die Blockcopolymere einzufügen. Die benzyliche Stellung der Vinylbindung am Poly-1,4-divinylbenzol bietet zusätzliche bzw. andere Funktionalisierungsmöglichkeiten als die eines anionisch polymerisierten 3,4-Polyisopren oder 1,2-Polyisopren. Auch der Einsatz anderer Dien-Monomere wie Butadien erweitert das Spektrum der Möglichkeiten. Insbesondere durch die Verwendung von Butadien im mittleren Block könnte durch eine anschließende Hydrierung ein nahezu perfektes Polyethylen-Äquivalent erhalten werden. Eine analoge Umsetzung von 1,4-Polyisopren würde zu einem alternierenden Polyethylen-Polypropylen-Copolymer führen.

Da im vorliegenden System zunächst die 1,4-verknüpften Polyisoprenanteile nicht funktionalisiert wurden, besteht hier die Option diese für eine nachträgliche Vernetzung zu nutzen. Durch den Einsatz konventioneller UV-Härter-System oder den Einsatz von Schwefel zur Vulkanisation würde die Grenzschicht ein großes Maß an kohäsiver Stabilität gewinnen, allerdings bei hohen Vernetzungsdichten deutlich an Elastizität einbüßen. Je nach Anforderung könnte jedoch auch dies entsprechend angepasst werden.

6. Experimentalteil

Der erste Abschnitt dieses Teils der vorliegenden Arbeit erläutert die zur Charakterisierung der Polymere und der funktionalisierten Oberflächen verwendeten Methoden und Gerätedetails. Weiterhin werden hier Versuchsdetails zu den durchgeführten mechanischen Prüfungen der extrudierten Prüfkörper und Glasobjektträgern dargestellt.

Der zweite Abschnitt erläutert die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Syntheseschritte und Reaktionsdetails zur Herstellung der Homo-, Diblock- und Triblockcopolymere sowie die Funktionalisierung der Fasermaterialien und Glasobjektträger.

6.1. Analytische Methoden

Zur Charakterisierung der synthetisierten Polymere, der anschließenden Umsetzung zu den haftvermittelnden Substanzen, die Anbindung an die Fasermaterialien sowie die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der hergestellten Composite wurden zahlreiche Analysemethoden verwendet. Diese werden im folgenden Abschnitt kurz benannt. Dabei soll die Art der jeweiligen Analysemethode und die zu Grunde liegenden Versuchsparameter beschrieben und erläutert werden.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden bei 300K mit den Spektrometern DRX-300 (^1H -NMR bei 300 MHz) und ARX-500 (^1H -NMR bei 500 MHz) der Firma BRUKER durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen sind, wenn nicht anders beschrieben, in ppm mit Tetramethylsilan als internem Standard angegeben. Die ATR-FTIR-spektroskopischen Analysen wurden bei Raumtemperatur an einem Spektrum One FTRI Spektrometer der Firma PERKIN ELMER INSTRUMENTS durchgeführt.

Die GPC Messungen wurden mit einer KONTRON 420 HPLC-Pumpe über PSS SDV Säulen (103 Å, 104 Å und 105 Å) mit einem ERMA ERC-7510 RI-Detektor, bzw. einem WATERS 486 UV-Detektor durchgeführt. Als Eluent kam dabei THF zum Einsatz. Die Kalibration des Säulenmaterials wurde mit Polystyrol mit bekanntem Molekulargewicht und geringer Breite der Molekulargewichtsverteilung durchgeführt. Die Konzentration der Polymerlösungen betrug $> 2,5$ mg/ml. Die Messungen wurden anschließend mit der Software PSS WINGPC UNITY ausgewertet.

Thermische Untersuchungen der Blockcopolymere sowie der funktionalisierten Glasfasermaterialien wurden an einem DSC 1 der Firma METTLER TOLEDO mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Auswertung der Thermogramme wurde mit Star^e Software ebenfalls von METTLER TOLEDO gemacht. Thermogravimetrische Messungen der funktionalisierten Fasern wurden an einem TGA Q500 V6.7 Build 203 der Firma TA INSTRUMENTS in Zusammenarbeit mit dem Deutschen Kunststoffinstitut und dem Fraunhofer LBF nach Ruß Standard Methode durchgeführt.

Die REM-Untersuchungen wurden mit einem SM 300 Rasterelektronenmikroskop der Firma TOPCON durchgeführt. Die TEM-Untersuchungen wurden an einem CEM 902 Elektronenmikroskop der Firma ZEISS bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV durchgeführt. Die gezeigten Bilder wurden im Hellfeldmodus mit einer Slow-Scan-Digitalkamera der Firma PRO SCAN fotografiert. Die Kamerakontrolle erfolgte mit Hilfe der Software VARIO VISION PRO der Firma LEO. Die Faserprobe wurde in Epoxidharz eingebettet, danach mit einem LEICA ULTRACUT UCT-Ultramikrotom mit einem

Diamantmesser der Firma LEICA in 50 nm dicke Dünnschnitte geschnitten, die anschließend auf Kupfernetzchen fixiert in den Probenhalter des Mikroskops eingesetzt wurden. Die Hybridmaterialien mit Glasfaseranteil wurden direkt in das beschriebene Ultramikrotom eingespannt und ebenfalls 50 nm dicke Dünnschnitte angefertigt, die auf Kupfernetzchen aufgebracht in das Mikroskop eingebracht wurden.

Zur Bestimmung des Kontaktwinkels zwischen den unfunktionalisierten Glasobjektträgern und Wasser bzw. zwischen den unterschiedlich vorbehandelten und funktionalisierten Glasobjektträgern und Wasser wurde ein Kontaktwinkelmessstand bestehend aus den Modellen OCA35 und TBU90E der Firma DATAPHYSICS eingesetzt.

Die mechanischen Zugprüfungen wurden mit einer statistischen Materialprüfmaschine der Firma ZWICK/ROELL durchgeführt. Es kam das Modell der ZWICKI-LINE mit einer maximalen Zug/Druckkraft von 2,5 kN zum Einsatz. Die Messungen wurden mit konstant ansteigender Weglängenänderung bei einem Wert von 1 mm/min durchgeführt und dabei die Zugkräfte ermittelt. Die Zugspannung wurden für alle Versuche in Megapascal ausgegeben und die Dehnung in % der parallelen Probenkörperlänge.

6.2. Synthesen

Der folgende Abschnitt beschreibt die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen. Zunächst wird eine generelle Versuchsvorschrift für die anionische Polymerisation erläutert und im Anschluss die jeweiligen relevanten Versuchsdetails der Synthesen genauer aufgezeigt. Daran anschließend werden die Versuchsparameter der Funktionalisierungsreaktionen beschrieben und genauer erläutert.

Die Vorbereitung der Monomere erfolgte, wenn nicht anders beschrieben, nach für die Verwendung in einer anionischen Polymerisation üblichen Vorgehensweisen und unter Schlenk-Bedingungen.

Zur Synthese wurden Styrol und Isopren der Firma Acros (Fischer Scientific) verwendet. Ebenso wurden die Initiatoren *s*-Butyllithium und *n*-Butyllithium wie auch Diphenylethen und Calciumhydrid, der Firma Acros (Fischer Scientific) verwendet. Weiterhin wurde Tetrahydrofuran (HPLC Grade), Cyclohexan (HPLC Grade), Toluol (HPLC Grade) und Methanol (Analytical Grade) der Firma Fischer Scientific eingesetzt. Für die Hydrosilylierungsreaktionen wurde Platindioxid und Platin auf Kohle (Pt(C)) der Firma Acros verwendet. Weiterhin wurden Karstedt-Katalysator und Speyer-Katalysator der Firma ABCR verwendet. Es wurde Triethoxysilan, Methyl-diethoxysilan und Trichlorosilan der Firma Acros zur Synthese eingesetzt sowie Ethoxydimethylsilan, Chlorodimethylsilan, Dimethylphenylsilan und Chlorethyl- und Chlormethyl-dimethylsilan der Firma ABCR.

6.2.1. Vorbereitung der Chemikalien

Ein ausgeheizter Schlenkkolben mit Rotaflow[®] und NS19,5 wird halb mit dem zu trocknenden Monomer gefüllt. Dazu werden ca. zwei Spatel Calciumhydrid gegeben. Die Suspension wird dann für einige Zeit gerührt und anschließend vollständig entgast. Daraufhin wird das Monomer an der Anioniklinie überkondensiert und bis zur Verwendung im Kühlschrank in der Glovebox aufbewahrt.

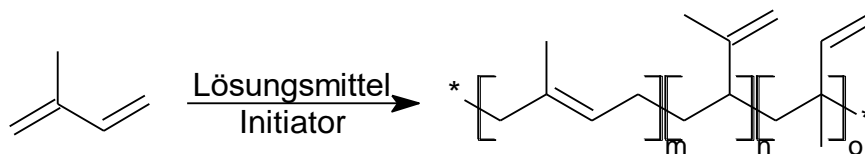
An der Anioniklinie werden in den ausgeheizten Vorratskolben ca. 2 L Lösungsmittel gegeben. Diese werden vollständig entgast und anschließend unter Stickstoffschutzgasatmosphäre gesetzt. Dann

werden 0,1 ml Diphenylethen hinzugegeben und mit *s*-Butyllithium für Cyclohexan und Toluol bzw. *n*-Butyllithium für Tetrahydrofuran bis zur Rotfärbung austitriert. Das trockene Lösungsmittel wird erneut vollständig entgast. Dann wird das Lösungsmittel überkondensiert und bis zur Verwendung in der Glovebox aufbewahrt.

Die Initiatoren *n*-Butyllithium und *s*-Butyllithium werden so eingesetzt wie vom Händler erhalten. Methanol wird vor der Verwendung als Abbruchreagenz zunächst vollständig entgast und anschließend für mehrere Tage über Molekularsieb (4 Å) gerührt. Anschließend wird es überkondensiert und erneut über Molekularsieb (4 Å) in der Glovebox bis zur Verwendung aufbewahrt.

Die Platinkatalysatoren wurden, mit Ausnahme des Karstedt- und des Speyer-Katalysators, nicht besonders gelagert. Die Karstedt- und Speyer-Katalysatoren werden im Kühlschrank der Glovebox aufbewahrt. Die Alkoxysilane werden im Kühlschrank aufbewahrt und direkt eingesetzt wie vom Händler erhalten. Die Chlorosilane werden im Kühlschrank der Glovebox aufbewahrt und ebenfalls so eingesetzt wie vom Händler erhalten. Die übrigen Silane werden nicht besonders gelagert und ebenfalls so eingesetzt wie vom Händler erhalten.

6.2.2. Homopolymerisation von Isopren



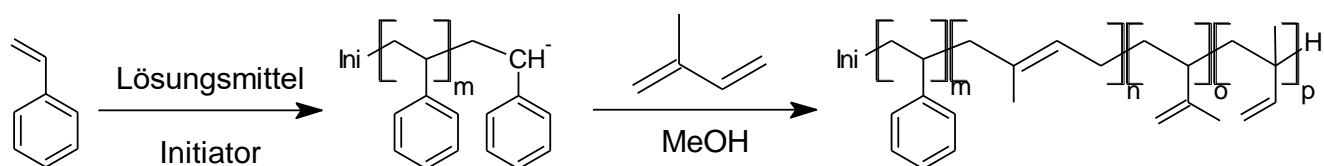
In der Glovebox wird in einer ausreichend großen Ampulle die entsprechende Menge Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch vorgelegt. Dazu wird die angegebene Menge des Initiators, in der Regel *s*-Butyllithium (1,3 M in Cyclohexan), gegeben und kurz geschüttelt. Dann wird die benötigte Menge Isopren hinzugegeben und erneut kurz geschüttelt. Die Lösung wird dann für mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionszeiten variieren je nach Kettenlänge und Lösungsmittel zwischen einer und 24 Stunden. Anschließend wird etwas Methanol zugegeben und die Reaktion abgebrochen. Nach dem Ausschleusen wird die Lösung in Methanol gefällt, der Feststoff abfiltriert, getrocknet und analysiert.

Tabelle 6-1: Auswahl durchgeführter Reaktionen unter Angabe des eingesetzten Stoffmengenverhältnis Isopren zu *s*-Butyllithium, des Lösungsmittelverhältnisses Tetrahydrofuran zu Cyclohexan, der jeweiligen Versuchsbezeichnung und der Ergebnisse der Polymerisation mit Bemerkungen zu den verwendeten Versuchsparametern. Weitere Daten zu den Versuchen sind im Anhang in Tabelle 7-1 zu finden.

Stoffmenge Isopren [mmol]	Verhältnis Stoffmenge Initiator [mmol]	Lösungsmittelverhältnis polar/unpolar	Benennung	1,2-Anteil [%]	1,4-Anteil [%]	3,4-Anteil [%]	Bemerkungen
19,994	0,0454	0/1	PI7	n.b.	n.b.	n.b.	
19,994	0,0151	0/1	PI14	n.b.	n.b.	n.b.	
19,994	0,0151	1/200	PI15	10,5	17,5	72,0	
19,994	0,0151	2/200	PI16	13,9	10,7	75,4	
19,994	0,0151	10/200	PI18	18,3	4,9	76,8	
19,994	0,0151	5/2000	PI19	6,6	25,2	68,2	
19,994	0,0151	10/2000	PI20	14,2	12,7	73,1	
14,996	0,0150	0/1	PI25	1,2	71,6	27,2	
9,997	0,0076	0/1	PI26	1,2	63,8	35,0	T=10°C; Cyclohexen
9,997	0,0296	0/1	PI27	n.b.	n.b.	n.b.	T=0°C; Cyclohexen
9,997	0,0296	0/1	PI28	n.b.	n.b.	n.b.	T= -10°C, Cyclohexen
19,994	0,0151	15/2000	PI32	11,4	26,6	62,0	MT
19,994	0,0151	2/2000	PI33	5,6	25,0	69,4	MT
19,994	0,0303	25/2000	PI34	13,2	12,9	73,9	
19,994	0,0303	20/2000	PI35	12,5	15,1	72,4	
19,994	0,0303	15/2000	PI36	10,7	16,5	72,8	
19,994	0,0303	10/2000	PI37	8,4	21,7	69,9	
19,994	0,0303	5/2000	PI38	4,6	29,4	66,0	
19,994	0,0303	20/0	PI40	8,4	20,2	71,4	
19,994	0,0303	2/2000	PI41	1,4	42,3	56,3	
19,994	0,0303	0/20	PI48	0,9	78,4	20,3	Cyclohexen
19,994	0,0272	0/20	PI50	0	63,4	36,6	Toluol
19,994	0,0272	0/50	PI51	0	87,2	12,8	
19,994	0,0272	0/10	PI52	n.b.	n.b.	n.b.	
19,994	0,0303	50/0	PI53	30,1	9,5	60,4	T= -80°C
9,997	0,0136	0/100	PI55	2,5	44,9	52,6	Spuren THF im Isopren
9,997	0,0136	5/100	PI56	18,3	23,3	58,4	

Stoffmenge Isopren [mmol]	Verhältnis Stoffmenge Initiator [mmol]	Lösungsmittelverhältnis polar/unpolar	Benennung	1,2-Anteil [%]	1,4-Anteil [%]	3,4-Anteil [%]	Bemerkungen
9,997	0,0114	0/100	PI58	n.b.	n.b.	n.b.	Probe für NMR Frank Malz
9,997	0,0114	100/0	PI59	n.b.	n.b.	n.b.	Probe für NMR Frank Malz
39,988	0,0195	1/400	PI62	n.b.	n.b.	n.b.	
14,996	0,0204	0/100	PI65	n.b.	n.b.	n.b.	
49,985	0,0341	25/450	PI66	n.b.	n.b.	n.b.	
19,994	0,0170	0/30	PI76	n.b.	n.b.	n.b.	
19,994	0,0160	0/30	PI79	0	60,5	39,5	
19,994	0,0227	1/2000	PI81	14,6	25,2	60,2	
19,994	0,0227	1/200	PI82	10,0	28,3	61,7	
69,979	0,0132	0/50	PI83	1,6	51,5	46,9	
9,997	0,0137	0/1000	PI88.0.0	0	72,5	27,5	
9,997	0,0137	5/1000	PI88.0.05	8,9	31,9	59,2	
9,997	0,0137	20/1000	PI88.0.2	15,6	14,6	69,8	
9,997	0,0272	20/0	PI132	n.b.	n.b.	n.b.	T= -78°C; 50 mg KOtBu
9,997	0,0272	20/0	PI133	n.b.	n.b.	n.b.	T= -78°C
19,994	0,0272	25/0	PI141	22,4	6,2	71,4	
27,992	0,1733	10/30	PI142	18,9	10,8	70,3	Toluol
29,371	0,0200	0/50	PI143	n.b.	n.b.	n.b.	Kinetik
29,360	0,0200	50/0	PI144	n.b.	n.b.	n.b.	Kinetik
29,360	0,0200	0/50	PI145	n.b.	n.b.	n.b.	Kinetik
19,994	0,0136	6/39	PI146	n.b.	n.b.	n.b.	Kinetik
9,997	0,0206	50/0	PI149	n.b.	n.b.	n.b.	Kinetik

6.2.3. Diblockcopolymerisation von Styrol und Isopren



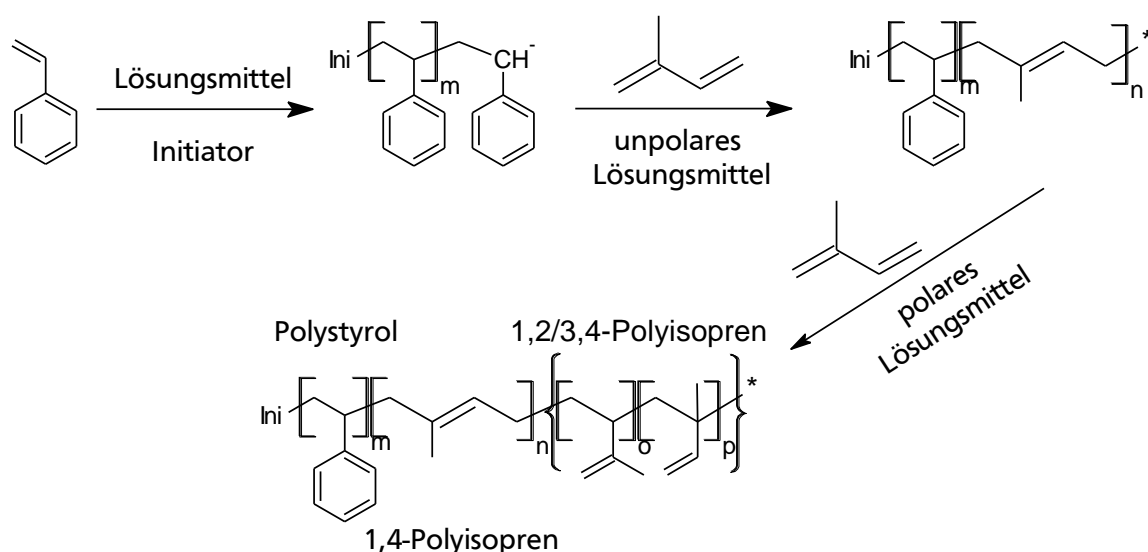
In der Glovebox wird in einer ausreichend großen Ampulle die entsprechende Menge Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch vorgelegt. Dazu wird die angegebene Menge des jeweiligen Initiators (*n*-Butyllithium (1,6 M in Cyclohexan) für Styrol/*s*-Butyllithium (1,3 M in Cyclohexan) für Isopren) gegeben und kurz geschüttelt. Dann wird die benötigte Menge Monomer hinzugegeben und erneut kurz geschüttelt. Die Lösung wird dann für die jeweilige Dauer bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionszeit variiert je nach Monomer, Kettenlänge und Lösungsmittel zwischen fünf Minuten und 24 Stunden. Anschließend wird eine kleine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und in etwas Methanol gefällt, ausgeschleust, getrocknet und analysiert. Zur verbleibenden Lösung wird das zweite Monomer gegeben und erneut kurz geschüttelt und wieder für die benötigte Dauer bei Raumtemperatur gerührt. Auch hier variiert die Reaktionszeit zwischen fünf Minuten und 24 Stunden, je nach Kombination des Monomers, Lösungsmittels und der angestrebten Kettenlänge. Zum Abbrechen der Reaktion wird etwas Methanol zur Lösung gegeben, ausgeschleust und in Methanol gefällt. Anschließend wird der Feststoff abfiltriert, getrocknet und analysiert.

Tabelle 6-2: Verwendetes Monomer des jeweiligen Blocks, dazugehörige Stoffmenge, verwendeter Initiator, Bezeichnung des Produktes und analytische Daten des erhaltenen Polymers.

Monomer	Stoffmenge Monomer [mmol]	Initiator	Benennung	Molekulargewicht [g/mol]	1,2-Anteil [%]	1,4-Anteil [%]	3,4-Anteil [%]	Bemerkungen
Isopren	49,98532002	<i>s</i> -BuLi(1,3)	PI50	47012				Geänderte Reihenfolge
Styrol	26,21219395		PI50S50	93114				Geänderte Reihenfolge
Isopren	9,997064005	<i>s</i> -BuLi(1,3)	PI30	n.b.				Geänderte Reihenfolge
Styrol	17,47479597		PI30S3	n.b.				Geänderte Reihenfolge
Styrol	17,47479597	<i>s</i> -BuLi(1,3)	PS2	n.b.				
Isopren	19,99412801		PS2I31	n.b.				
Styrol	13,10609698	<i>n</i> -BuLi(1,6)	PS(prk)	17022				
Isopren	14,99559601		PS_bl(prk)	22175				
Styrol	9,611137782	<i>n</i> -BuLi(1,6)	PS26	n.b.				
Isopren	16,59512625		PS26I57	n.b.				
Styrol	34,94959193	<i>n</i> -BuLi(1,6)	PS27	n.b.				
Isopren	2,799177921		PS27I60	n.b.				
Isopren	9,997064005	<i>s</i> -BuLi(1,3)	PI84	n.b.				
Isopren	9,997064005		PI84_bl85	n.b.				Diblock_Polyisopren
Styrol	13,10609698	<i>n</i> -BuLi(1,6)	PS30	35560				
Isopren	19,99412801		PS30_bl89	83307	14,80327502	16,88788912	68,30883586	
Styrol	43,68698992	<i>n</i> -BuLi(1,6)	PS33	n.b.				
Isopren	9,997064005		PS33_bl92	n.b.				
Styrol	26,21219395	<i>n</i> -BuLi(1,6)	PS35	136190				
Isopren	4,998532002		PS35_bl94	177270	15,0713629	19,08034544	65,84829166	
Styrol	17,47479597	<i>n</i> -BuLi(1,6)	PS36	n.b.				
Isopren	19,99412801		PS36_bl95	n.b.	16,77359836	5,899274542	77,3271271	
Styrol	17,47479597	<i>n</i> -BuLi(1,6)	PS37	n.b.				
Isopren	19,99412801		PS37_bl96	n.b.				

Monomer	Stoffmenge Monomer [mmol]	Initiator	Benennung	Molekulargewicht [g/mol]	1,2-Anteil [%]	1,4-Anteil [%]	3,4-Anteil [%]	Bemerkungen
Styrol	17,47479597	<i>n</i> -BuLi(1,6)	PS50	102040				
Isopren	19,99412801		PS50_b1112	234230	16,23851125	25,01867429	58,74281446	
Styrol	19,99412801	<i>n</i> -BuLi(1,6)	PS51	n.b.				
Isopren	19,99412801		PS51_b1113	n.b.	16,1	5,3	78,6	
Styrol	17,47479597	<i>s</i> -BuLi(1,3)	PS53	n.b.				
Isopren	19,99412801		PS53_b1116	n.b.				
Styrol	8,737397984	<i>s</i> -BuLi(1,3)	PS54	n.b.				T=-30°C
Isopren	9,997064005		PS54_b1117	n.b.				
Styrol	44,12385982	<i>s</i> -BuLi(1,3)	PS62	n.b.				
Isopren	44,98678802		PS62_b1125	n.b.				
Styrol	17,47479597	<i>s</i> -BuLi(1,3)	PS63	46509				
Isopren	19,99412801		PS63_b1126	91738	1,945566928	88,10227456	9,952158509	
Styrol	17,47479597	<i>s</i> -BuLi(1,3)	PS65	50022				
Isopren	19,99412801		PS65_b1129	85978				
Isopren	29,35995302	<i>s</i> -BuLi(1,3)	PI145	n.b.				Geänderte Reihenfolge
Styrol	17,47479597		PI145_b570	n.b.				Geänderte Reihenfolge
Styrol	17,47479597	<i>s</i> -BuLi(1,3)	PS71	n.b.				
Isopren	24,99266001		PS71_b1147	n.b.				
Styrol	26,21219395	<i>s</i> -BuLi(1,3)	PS76	n.b.				
Isopren	29,99119201		PS76_b1146	n.b.				
Styrol	17,47479597	<i>s</i> -BuLi(1,3)	PS81	n.b.				
Isopren	99,97064005		PS81_b1152	n.b.				PS-anion in Isopren
Isopren	39,98825602	<i>s</i> -BuLi(1,3)	PS81_b1153	n.b.				

6.2.4. Triblockcopolymerisation von Styrol, Isopren und Isopren



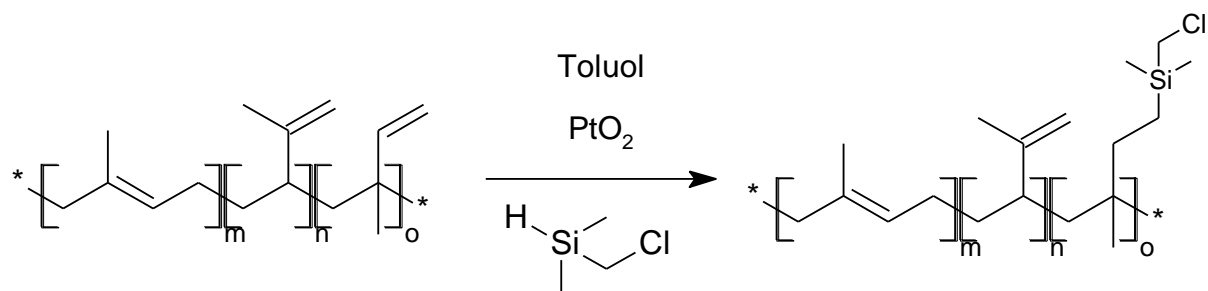
In der Glovebox wird in einer ausreichend großen Ampulle die entsprechende Menge Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch vorgelegt. Dazu wird die angegebene Menge des Initiators (*n*-Butyllithium (1,6 M in Cyclohexan) für Styrol/*s*-Butyllithium (1,3 M in Cyclohexan) für Isopren) gegeben und kurz geschüttelt. Dann wird die benötigte Menge Monomer hinzugegeben und erneut kurz geschüttelt. Die Lösung wird dann für die jeweilige Dauer bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionszeit variiert je nach Monomer, Kettenlänge und Lösungsmittel zwischen fünf Minuten und 24 Stunden. Anschließend wird eine kleine Probe aus dem Reaktionsgemisch entnommen und in etwas Methanol gefällt, ausgeschleust, getrocknet und analysiert. Zur verbleibenden Lösung wird das zweite Monomer gegeben und erneut kurz geschüttelt und wieder für die benötigte Dauer bei Raumtemperatur gerührt. Auch hier variiert die Reaktionszeit zwischen fünf Minuten und 24 Stunden, je nach Kombination des Monomers, Lösungsmittels und der angestrebten Kettenlänge. Daraufhin wird erneut eine kleine Probe aus der Reaktionslösung entnommen und in etwas Methanol gefällt, ausgeschleust, getrocknet und analysiert. Zur verbleibenden Lösung wird das dritte Monomer gegeben und erneut kurz geschüttelt und wieder für die benötigte Dauer bei Raumtemperatur gerührt. Hier variiert die Reaktionszeit ebenfalls zwischen fünf Minuten und 24 Stunden, je nach Kombination des Monomers, Lösungsmittels und der angestrebten Kettenlänge. Zum Abbrechen der Reaktion wird etwas Methanol in die Reaktionslösung gegeben, diese ausgeschleust und in Methanol gefällt. Der Feststoff wird abgetrennt, getrocknet und analysiert.

Tabelle 6-3: Verwendetes Monomer des jeweiligen Blocks, dazugehörige Stoffmenge, verwendeter Initiator, Bezeichnung des Produktes und analytische Daten des erhaltenen Polymers.

Monomer	Stoffmenge Monomer [mmol]	Initiator	Benennung	Molekulargewicht [g/mol]	1,2-Anteil [%]	1,4-Anteil [%]	3,4-Anteil [%]	Bemerkungen
Styrol	8,738	<i>n</i> -BuLi(1,6)	PS47	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
Isopren	13,496		PS47_bi108	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
Isopren	13,496		PS47_bi108_bi109	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
Styrol	43,687	<i>n</i> -BuLi(1,6)	PS52	189690	n.b.	n.b.	n.b.	
Isopren	25,992		PS52_bi114	n.b.	0	86,62508663	13,37491337	
Isopren	11,497		PS52_bi114_bi115	n.b.	8,205565835	43,99906457	47,7953696	
Styrol	17,475	<i>s</i> -BuLi(1,3)	PS56	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
Isopren	9,997		PS56_bi121	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	

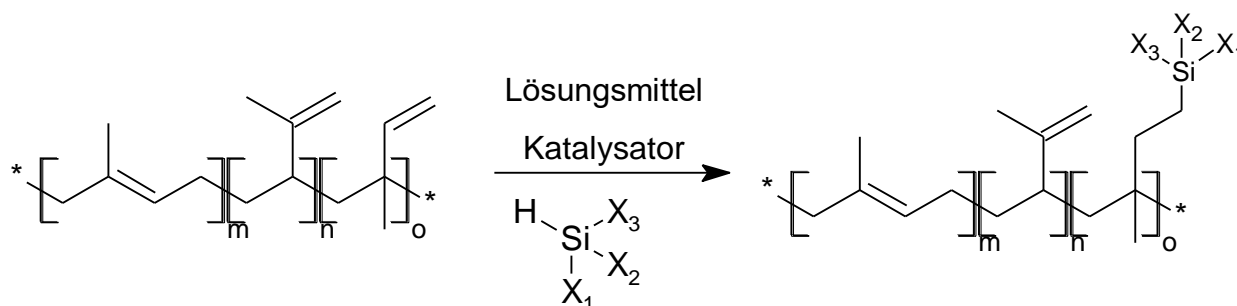
Monomer	Stoffmenge Monomer [mmol]	Initiator	Benennung	Molekulargewicht [g/mol]	1,2-Anteil [%]	1,4-Anteil [%]	3,4-Anteil [%]	Bemerkungen
Isopren	9,997		PS56_bl121_bl122	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
Styrol	17,475	s-BuLi(1,3)	PS61	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
Isopren	9,997		PS61_bl123	n.b.	0	86,18358709	13,81641291	
Isopren	9,997		PS61_bl123_bl124	n.b.	8,243003751	38,95932078	52,79767547	
Styrol	17,475	s-BuLi(1,3)	PS64	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
Isopren	19,994		PS64_bl127	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
Isopren	19,994		PS64_bl127_bl128	n.b.	11,01691648	47,06977564	41,91330788	
Styrol	17,475	s-BuLi(1,3)	PS66	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
Isopren	19,994		PS66_bl130	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
Isopren	19,994		PS66_bl130_bl131	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
Styrol	19,994	s-BuLi(1,3)	PS67	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
Isopren	19,994		PS67_bl135	n.b.	0	74,31629013	25,68370987	
Isopren	19,994		PS67_bl135_bl136	n.b.	13,55270648	25,00813162	61,4391619	
Styrol	17,475	s-BuLi(1,3)	PS69	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
Isopren	19,994		PS69_bl139	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
Isopren	19,994		PS69_bl139_bl140	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	

6.2.5. Hydrosilylierung von Polyisopren mit CMS (Chloromethyl-dimethylsilan)



Das Polymer wird in der Glovebox in einem Schlenkkolben mit Septum in einer ausreichenden Menge Toluol gelöst. Anschließend wird eine Spatelspitze Platindioxid zugegeben und für ca. 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der Kolben ausgeschleust und eine den Vinylseitenketten entsprechende Stoffmenge Chlormethyl-dimethylsilan zur Lösung gegeben. Dann wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Septum vom Kolben genommen und für weitere drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird schließlich filtriert und in Methanol gefällt. Der Feststoff wird abgetrennt, getrocknet und analysiert.

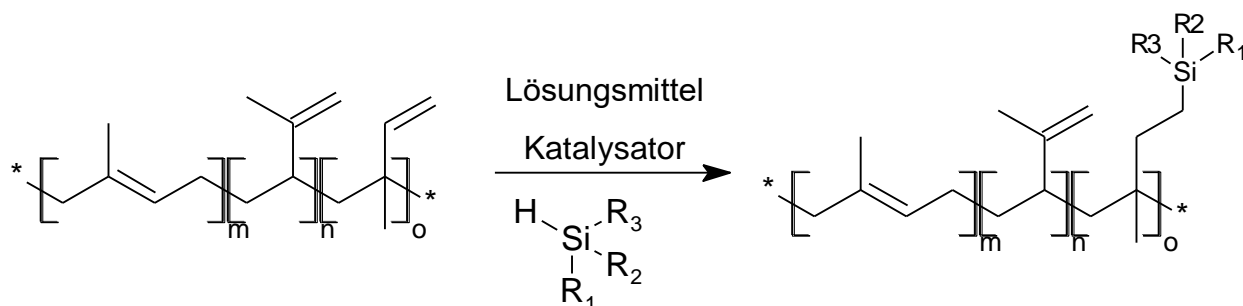
6.2.6. Hydrosilylierung von Polyisopren mit MCS/DCS (Mono- und Dichlorosilan)



$\text{X}_{1,2,3}$ = Chlor-, Methyl-

Das Polymer wird in der Glovebox in einem Schlenkkolben mit Septum in einer ausreichenden Menge Toluol gelöst. Anschließend werden 0,2 ml Platin-divinyltetramethyl-disiloxan (Karstedt-Katalysator; 2,1 - 2,4% in Xylol) zugegeben und für ca. 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der Kolben ausgeschleust und eine den Vinylseitenketten entsprechende Stoffmenge Alkyl-Chlorosilan zur Lösung gegeben. Dann wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird eine kleine Probe in eine mit einigen Millilitern *n*-Butyllithium gefüllte Spritze gezogen und in Methanol gefällt. Der Feststoff wird abgetrennt, getrocknet und analysiert. Die restliche Lösung wird unter Schutzgas bis zur weiteren Verwendung aufbewahrt.

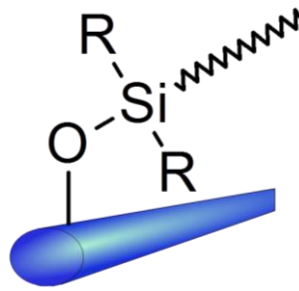
6.2.7. Hydrosilylierung von Polyisopren mit MES/DES/TES (Mono-, Di- und Triethoxysilan)



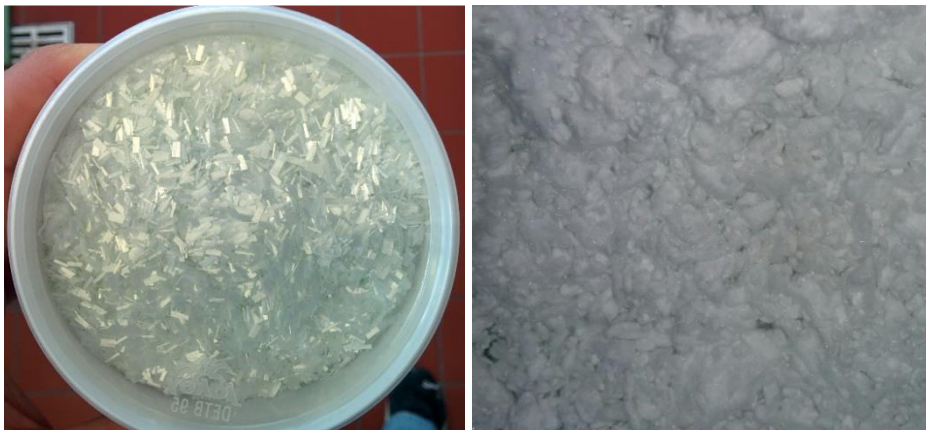
R_{1,2,3} = Methyl-, Ethoxy-

Das Polymer wird in der Glovebox in einem Schlenkkolben mit Septum in einer ausreichenden Menge Toluol gelöst. Anschließend werden 0,2 ml Platin-divinyltetramethyl-disiloxan (Karstedt-Katalysator; 2,1 - 2,4% in Xylol) zugegeben und für ca. 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der Kolben ausgeschleust und eine den Vinylseitenketten entsprechende Stoffmenge Alkoxy-alkylsilan zur Lösung gegeben. Dann wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird eine kleine Probe in eine mit einigen Millilitern *n*-Butyllithium gefüllte Spritze gezogen und in Methanol gefällt. Der Feststoff wird abgetrennt, getrocknet und analysiert. Die restliche Lösung wird unter Schutzgas bis zur weiteren Verwendung aufbewahrt.

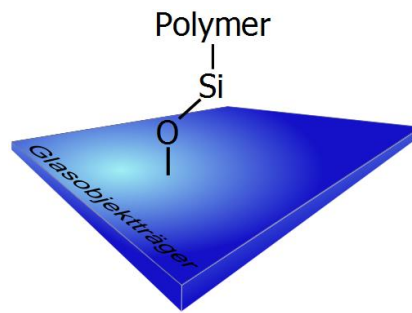
6.2.8. Anbindung an Glasfasermaterialien



Es wurden zwei unterschiedliche Arten Glasfasern zur Funktionalisierung verwendet. Wenn nicht anders beschrieben, werden Kurzglasfasern (HOP-MIX 2303-A0) der Firma Heinrich Osthoff-Petrasch GmbH & Co KG verwendet. Ansonsten werden die 3 mm langen Glasfaserschnitzel (GFS 3 mm) der Firma R&G GmbH eingesetzt. Zunächst werden die Glasfasern in Tetrahydrofuran für einige Stunden gereinigt und nach dem Abtrennen und Trocknen in einem ausgeheizten Kolben vorgelegt. Anschließend wird die toluolische Lösung des hydrosilylierten Blockcopolymers zu den Glasfasern gegeben und für 24 Stunden unter Rückfluss ohne Rühren gekocht. Dann werden die Glasfasern abgetrennt und mit etwas Toluol gewaschen, getrocknet und analysiert.



6.2.9. Anbindung an Glasobjektträger



Die verwendeten Glasobjektträger sind Standardobjektträger für die Lichtmikroskopie der Firma VWR INTERNATIONAL. Die Glasobjektträger werden in einen aus 220°C vortemperierten Ofen gelegt und einige Körner Polystyrolgranulat (PS143E) daraufgelegt. Mit einer Spritze werden darauf einige Milliliter der toluolischen Lösung des hydrosilylierten Blockcopolymers gegeben. Anschließend wird das Ganze für 16 Stunden bei 220°C stehen gelassen. Dann wird der Ofen ausgeschaltet und langsam auf Raumtemperatur abkühlen gelassen.

Zur „Verklebung“ zweier Glasobjektträger wird ein zweiter Glasobjektträger ohne Polystyrolgranulat, aber mit hydrosilyliertem Blockcopolymer präpariert und noch bevor das Polystyrolgranulat vollständig aufgeschmolzen ist, mit der funktionalisierten Fläche auf den zweiten Glasobjektträger gelegt und für 16 Stunden bei 220°C stehen gelassen. Dann wird der Ofen ebenfalls ausgeschaltet und langsam auf Raumtemperatur abkühlen gelassen.

7. Anhang

Tabelle 7-1: Summe der durchgeführten Polymerisationen unter Angabe des jeweiligen verwendeten Monomers, der eingesetzten Stoffmenge Monomer, des verwendeten Initiators, der eingesetzten Stoffmenge Initiator, des Volumens Lösungsmittel(-gemisch), der Reaktionszeit sowie der Bezeichnung des jeweiligen Versuchs und zugehörigen Ergebnissen der Polymerisation.

Monomer	Stoffmenge Monomer in mmol	Initiator	Stoffmenge Initiator in mmol	Verwendetes Lösungsmittelvolumen	Reaktionsdauer in h	Benennung	Bemerkungen
Isopren	5000	secBuLi	0,03405	Cyclohexan 50ml	20	V1	Raumtemperatur, Cyclohexan nicht vorgetrocknet, aber aus der Glovebox Raumtemperatur, Reaktion war wohl nicht 100% Initiiert. Rührte bis 22.10,
Isopren	49,98532002	secBuLi	0,03405	Cyclohexan 20ml	21	V1,2	
Isopren	9,997064005	secBuLi	0,01362	THF 10ml	20	V4	
Butadien	369,7541135	secBuLi	0,5	Cyclohexan 250ml	0,5	V6	A-Block mit 0,4vol% THF (Anteilig 1,2-Verknüpfung)
Isopren	19,99412801	secBuLi	0,02724	Cyclohexan 20ml	20	V13	
Isopren	19,99412801	secBuLi	0,0681	Cyclohexan 35ml	25	V14	
Isopren	14,99559601	secBuLi	0,0681	Cyclohexan	15	V17	Überschuss BuLi von 0,3eq erwartetes Molekular-gewicht beträgt 20.000 statt 15.000g/mol
Isopren	14,99559601	secBuLi	0,0681	Cyclohexan	20	V20	Es wurde kein frisch destilliertes Isopren, sondern aus der Glovebox genommen
Styrol	4,368698992	nBuLi(2,5)	0,0455	Cyclohexan 5ml	0,5	V21	PS Qualitätstest
Isopren	29,99119201	secBuLi	0,02043	Cyclohexan 15ml	20	V22	
Isopren	49,98532002	secBuLi	0,0681	Cyclohexan 35ml	21	PI50	
Isopren	29,99119201	secBuLi	0,01362	Cyclohexan	20	PI150	
Isopren	9,997064005	secBuLi	0,00681	Cyclohexan 25ml	19	PI100	
Isopren	19,99412801	secBuLi	0,02724	Cyclohexan 20ml/THF 20ml	72	PI50THF	
Isopren	19,99412801	secBuLi	0,02724	Cyclohexan 36ml/THF4ml	8	PI50THF10%	
Isopren	19,99412801	secBuLi	0,02724	Cyclohexan 36,5ml/THF1,8ml	8	PI50THF5%	
Isopren	9,997064005	secBuLi	0,001362	Cyclohexan ca40ml	22	PI500	0,001ml s-BuLi aus 0,02ml s-BuLi und 10ml Cyclohexan
Isopren	149,9559601	nBuLi(1,6)	0,51075	Cyclohexan	28.5	PI2	
Styrol	43,68698992	nBuLi(1,6)	0,455	Cyclohexan	16.15	PI251	
Isopren	149,9559601	nBuLi(1,6)	0,51075	Cyclohexan	19	PI2513	
Isopren	29,99119201	nBuLi	0,04086	Cyclohexan	17,5	PI4 (PI50)	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,0454	Cyclohexan 30ml	18	PI7 (PI30)	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,1362	Cyclohexan 30ml	18	PI8	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,0681	Cyclohexan 19,5ml/THF 0,5ml	24	PI9	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,0681	Cyclohexan 19ml/THF 1ml	24	PI10	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,0681	Cyclohexan 18,5ml/THF 1,5ml	24	PI11	
Isopren	9,997064005	secBuLi(1,3)	0,029608696	Cyclohexan 20ml	22	PI12	
Isopren	9,997064005	secBuLi(1,3)	0,029608696	CyclohexEn 20ml	25	PI13	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,015133333	Cyclohexan 20ml + THF 0ml	16	PI14	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,015133333	Cyclohexan 20ml + THF 0,1ml	16	PI15	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,015133333	Cyclohexan 20ml + THF 0,2ml	16	PI16	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,015133333	Cyclohexan 20ml + THF 0,5ml	16	PI17	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,015133333	Cyclohexan 20ml + THF 1ml	16	PI18	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,015133333	Cyclohexan 20ml + THF 0,05ml	18	PI19	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,015133333	Cyclohexan 20ml + THF 0,1ml	18	PI20	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,024763636	Cyclohexan 20ml + THF 0,1ml	24	PI21	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,024763636	Cyclohexan 20ml + THF 0,2ml	24	PI22	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,024763636	Cyclohexan 10ml + THF 0,1ml	22	PI23	Kontrolle ob LM Menge wichtig
Isopren	14,99559601	secBuLi(1,3)	0,015022059	Cyclohexan	18	PI25	
Isopren	9,997064005	secBuLi(1,3)	0,007566667	CyclohexEn 10ml	20	PI26	T=10°C
Isopren	9,997064005	secBuLi(1,3)	0,029608696	CyclohexEn 10ml	7	PI27	T=0°C
Isopren	9,997064005	secBuLi(1,3)	0,029608696	CyclohexEn 10ml	7	PI28	T=-10°C
Isopren	9,997064005	secBuLi(1,3)	0,015133333	CyclohexEn 20ml	7	PI29	
Isopren	9,997064005	secBuLi(1,3)	0,015133333	Cyclohexan 10ml	20	PI30	
Styrol	17,47479597	secBuLi(1,3)	0,026764706	Cyclohexan 20ml	20	PS2	
Styrol	17,47479597	secBuLi(1,3)	0,026764706	Cyclohexan 10ml	7	PI30S3	

Monomer	Stoffmenge Monomer in mmol	Initiator	Stoffmenge Initiator in mmol	Verwendetes Lösungsmittelvolumen	Reaktions- dauer in h	Benennung	Bemerkungen
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,030266667	Cyclohexan 20ml	h	PS2I31	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,015133333	Cyclohexan 20ml + THF 0,15ml	20	PI32	MT
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,015133333	Cyclohexan 20ml + THF 0,02ml	20	PI33	MT
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,030266667	Cyclohexan 20ml + THF 0,25ml	20	PI34	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,030266667	Cyclohexan 20ml + THF 0,2ml	20	PI35	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,030266667	Cyclohexan 20ml + THF 0,15ml	20	PI36	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,030266667	Cyclohexan 20ml + THF 0,1ml	20	PI37	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,030266667	Cyclohexan 20ml + THF 0,05ml	20	PI38	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,030266667	Cyclohexan 20ml + THF 0,1ml	20	PI39	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,030266667	THF 20ml	16	PI40	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,030266667	Cyclohexan 20ml + 0,02ml	21	PI41	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,030266667	THF 20ml + LiCl sat.		PI42	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,030266667	THF 20ml	20	PI43	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,025698113	THF 20ml		PI44	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,025698113	THF 20ml + LiCl sat.		PI45	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,025698113	THF ca 50ml		PI46	
Isopren	19,99412801	nBuLi(1,6)	0,030266667	CyclohexEn 20ml		PI47	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,030266667	CyclohexEn 20ml		PI48	
Styrol	13,10609698	nBuLi(1,6)	0,160588235	THF ca 30ml		PS(prk)	
Isopren	14,99559601	nBuLi(1,6)	0,185727273	THF ca 30ml		PS_bl(prk)	
Styrol	#WERT1	nBuLi(1,6)		in Masse		PS23	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,02724	Toluol 20ml		PI50	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,02724	Cyclohexan 50ml		PI51	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,02724	Cyclohexan 10ml		PI52	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,030266667	THF 50ml		PI53	Temp -80°C
Styrol	19,20307249	secBuLi(1,3)	0,4	Toluol 35ml			
Isopren	24,99266001	secBuLi(1,3)	0,0227	Cyclohexan 40ml		PI54	vermutlich THF im Isopren im Kühlschrank
Styrol	19,22227556	nBuLi(1,6)	4,004	Toluol		PS25	
Isopren	9,997064005	secBuLi(1,3)	0,01362	Cyclohexan 10ml		PI55	vermutlich THF im Isopren im Kühlschrank
Isopren	9,997064005	secBuLi(1,3)	0,01362	Cyclohexan 10ml + THF 0,5ml		PI56	vermutlich THF im Isopren im Kühlschrank
Styrol	9,611137782	nBuLi(1,6)	0,01001	Cyclohexan		PS26	
Isopren	16,59512625	nBuLi(1,6)	0,0113046	Cyclohexan		PS26I57	B-Block an PS26
Isopren	9,997064005	secBuLi(1,3)	0,01135	Cyclohexan		PI58	Probe für NMR Frank Malz
Isopren	9,997064005	secBuLi(1,3)	0,01135	THF		PI59	Probe für NMR Frank Malz
Styrol	34,94959193	nBuLi(1,6)	0,024266667	THF/Cyclohexan	18h	PS27	A-Block an PS27I60
Isopren	2,799177921	nBuLi(1,6)	0,02724	THF/Cyclohexan		PS27I60	B-Block an PS27
Isopren	39,98825602	secBuLi(1,3)	0,1362	Cyclohexan 40ml/THF 0,1ml		PI62	
Styrol	13,10609698	nBuLi(1,6)				PS28	
Isopren	14,99559601	secBuLi(1,3)	0,02043	Cyclohexan		PI65	
Styrol	8,737397984	nBuLi(1,6)	0,0182	Cyclohexan	17h	PS28	
Isopren	49,98532002	secBuLi(1,3)	0,03405	Cyclohexan 45ml/THF 2,5ml		PS28_blI66	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,017025	Cyclohexan	1h	PI76	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,01362	wie vorher + THF 2ml	12h	PII75_blI76	
Styrol	17,47479597	nBuLi(1,6)	0,0364	Cyclohexan		PS29	
Isopren	17,49486201	nBuLi(1,6)	0,036113636	Cyclohexan		PI78_bs29	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,016023529	Cyclohexan		PI79	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,0227	Cyclohexan 20ml + THF 0,01ml		PI81	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,0227	Cyclohexan 20 ml + THF 0,1ml		PI82	Für Lichtstreuung
Isopren	69,97944803	secBuLi(1,3)	0,013241667	Cyclohexan 50ml		PI83	
Isopren	9,997064005	secBuLi(1,3)	0,0227	Cyclohexan		PI84	
Isopren	9,997064005	secBuLi(1,3)	0,0227	vorher + THF 0,1ml		PI84_blI85	
						PI86	Für Lichtstreuung
Isopren	9,997064005	secBuLi(1,3)	0,019457143	Cyclohexan 10ml		PI88.0.0	Für Lichtstreuung

Monomer	Stoffmenge Monomer in mmol	Initiator	Stoffmenge Initiator in mmol	Verwendetes Lösungsmittelvolumen	Reaktions- dauer in h	Benennung	Bemerkungen
Isopren	9,997064005	secBuLi(1,3)	0,019457143	Cyclohexan 10ml + THF 0,05ml		PI88.0.05	Für Lichtstreuung
Isopren	9,997064005	secBuLi(1,3)	0,019457143	Cyclohexan 10ml + THF 0,1ml		PI88.0.1	Für Lichtstreuung
Isopren	9,997064005	secBuLi(1,3)	0,019457143	Cyclohexan 10ml + THF 0,2ml		PI88.0.2	Für Lichtstreuung
Styrol	13,10609698	nBuLi(1,6)	0,034125	Cyclohexan 35ml + THF 1ml		PS30	
Isopren	19,99412801	nBuLi(1,6)	0,0227	Cyclohexan 35ml + THF 1ml		PS30_bi89	
Styrol	43,68698992	nBuLi(1,6)	0,021064815	Cyclohexan 50ml	1,5h	PS33	
Isopren	9,997064005	nBuLi(1,6)	0,021967742	Cyclohexan 50ml + THF 5ml	1,5h	PS33_bi92	
Isopren	9,997064005	nBuLi(1,6)	0,00773864	THF 50ml		PI93	
Styrol	26,21219395	nBuLi(1,6)	0,021	Cyclohexan 20ml + THF 2ml	2h	PS35	
Isopren	4,998532002	nBuLi(1,6)	0,020029412	Cyclohexan 20ml + THF 2ml	12h	PS35_bi94	zweiter Block an PS35
Styrol	17,47479597	nBuLi(1,6)	0,0364	Toluol 30ml + THF 2ml		PS36	
Isopren	19,99412801	nBuLi(1,6)	0,03632	Toluol 30ml + THF 2ml		PS36_bi95	Abbrüche beim Block
Styrol	17,47479597	nBuLi(1,6)	0,019157895	Cyclohexan 50ml		PS37	
Isopren	19,99412801	nBuLi(1,6)	0,019457143	Cyclohexan 50ml + THF 2ml		PS37_bi96	
Styrol	8,737397984	nBuLi(1,6)	0,0091	Cyclohexan 20ml		PS47	
Isopren	13,49603641	nBuLi(1,6)	0,0091935	Cyclohexan 19ml		PS47_bi109	
Styrol	17,47479597	nBuLi(1,6)	0,01456	Cyclohexan 30ml + THF 3ml		PS50	
Isopren	19,99412801	nBuLi(1,6)	0,014724324	Cyclohexan 30ml + THF 3ml		PS50_bi112	
Styrol	43,68698992	nBuLi(1,6)	0,082727273	Cyclohexan 100ml		PS52	
Isopren	25,99236641	nBuLi(1,6)	0,082353488	Cyclohexan 100ml		PS52_bi114	
Isopren	11,49662361	nBuLi(1,6)	0,082436842	Cyclohexan 100ml		PS52_bi114_bi115	
Styrol	17,47479597	secBuLi(1,3)		Cyclohexan 50ml		PS56	
Isopren	9,997064005	secBuLi(1,3)		Cyclohexan 50ml		PS56_bi121	
Isopren	9,997064005	secBuLi(1,3)		Cyclohexan 50ml + THF 5ml		PS56_bi121_bi122	
Styrol	17,47479597	secBuLi(1,3)	0,0182	Cyclohexan		PS61	
Isopren	9,997064005	secBuLi(1,3)	0,01816	Cyclohexan		PS61_bi123	
Isopren	9,997064005	secBuLi(1,3)	0,01816	Cyclohexan 50ml + THF 5ml		PS61_bi123_bi124	
Styrol	44,12385982	secBuLi(1,3)	0,02626	Cyclohexan 60ml		PS62	
Isopren	44,98678802	secBuLi(1,3)	0,026647826	Cyclohexan 60ml		PS62_bi125	
Styrol	17,47479597	secBuLi(1,3)	0,0364	Cyclohexan 60ml		PS63	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,036810811	Cyclohexan 60ml		PS63_bi126	
Styrol	17,47479597	secBuLi(1,3)	0,0364	Cyclohexan 60ml		PS64	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,036810811	Cyclohexan 60ml		PS64_bi127	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,036810811	Cyclohexan 60ml + THF 10ml		PS64_bi127_bi128	
Styrol	17,47479597	secBuLi(1,3)	0,0364	Cyclohexan 40ml		PS65	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,038914286	Cyclohexan 40ml		PS65_bi129	
Styrol	17,47479597	secBuLi(1,3)	0,0182	Cyclohexan 40ml		PS66	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,018786207	Cyclohexan 38ml		PS66_bi130	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,018786207	Cyclohexan 36ml + THF 2ml		PS66_bi130_bi131	
Isopren	9,997064005	secBuLi(1,3)	0,02724	THF 20ml		PI132	-78°C und 50mg KOTBu
Isopren	9,997064005	secBuLi(1,3)	0,02724	THF 20ml		PI133	-78°C
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	#DIV/0!	Cyclohexan 50ml + THF 5ml		PS67_bi135_bi136	
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,02724	TFH 25ml		PI141	
Isopren	27,99177921	secBuLi(1,3)	0,173345455	Toluol 30ml + THF 10ml		PI142	
Isopren	29,37137405	secBuLi(1,3)	0,02000778	Cyclohexan 50ml		PI143	Kinetik
Isopren	29,35995302	secBuLi(1,3)	0,02	THF 50ml		PI144	Kinetik
Isopren	29,35995302	secBuLi(1,3)	0,02	Cyclohexan 50ml		PI145	Kinetik
Isopren	19,99412801	secBuLi(1,3)	0,01362	Cyclohexan 39ml + THF 6ml		PI146	Kinetik
Styrol	17,47479597	secBuLi(1,3)	0,0182	Cyclohexan 45ml + THF 7ml		PS147	Kinetik
Isopren	9,997064005	secBuLi(1,3)	0,020636364	THF		PI149	
Styrol	17,47479597	secBuLi(1,3)	0,024266667	Cyclohexan		PS81	
Isopren	39,98825602	secBuLi(1,3)		Cyclohexan		PS81_bi153	

Tabelle 7-2: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung zwischen verschiedenen modifizierten Glasobjektträgern und Wasser.

Bezeichnung	Kontaktwinkel [°]		Mittelwert	Volumen Wasser
	links	rechts		[µl]
unbehandelter Glasobjektträger	53,71	53,25		3,09
	57,79	57,83		3,93
	56,15	56,15		3,98
Mittelwert	55,88	55,74	55,81	
mit Natronlauge behandelter Glasobjektträger	39,35	42,25		3,96
	29,81	28,87		4,66
	43,50	43,80		4,03
Mittelwert	41,87	40,76		4,36
unbehandelter Glasobjektträger mit Triblockcopolymer	38,63	38,92	38,78	
	91,33	91,47		3,71
	96,24	95,85		4,04
Mittelwert	99,70	99,67		3,87
mit Natronlauge behandelter Glasobjektträger mit Triblockcopolymer	95,76	95,66	95,71	
	104,70	104,50		3,94
	104,35	104,32		3,98
Mittelwert	105,86	105,92		4,13
unbehandelter Glasobjektträger mit Triblockcopolymer nach Reinigung	104,97	104,91	104,94	
	87,62	88,49		3,35
	86,18	86,16		3,90
Mittelwert	85,82	86,67		3,73
mit Natronlauge behandelter Glasobjektträger mit Triblockcopolymer nach Reinigung	86,54	87,09	86,81	
	89,87	91,18		4,08
	90,75	90,83		4,12
Mittelwert	90,14	89,39		3,98
	90,25	90,47	90,36	

8. Verzeichnisse

8.1. Abkürzungsverzeichnis

ABS *Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer*

BuLi: Butyllithium

c(BuLi): Konzentration von BuLi

c(Initiator): Konzentration des Initiators

c(THF): Konzentration von THF

Cy: Cyclohexan

GPC Gelpermeationschromatographie

HIPS) *high impact Polystyrene*

Ini⁻: Initiatoranion

k_x: Geschwindigkeitskonstante mit Index x der Initiierung, der Propagation und des Abbruchs

M: Monomereinheit

Mt⁺: Metallkation

PE *Polyethylen*

PMMA *Polymethylmethacrylat*

PS *Polystyrol*

PVC *Polyvinylchlorid*

R⁻: Restanion

SBS *Styrol-Butadien-Styrol-Copolymer*

T: Temperatur

THF: Tetrahydrofuran

8.2. Abbildungsverzeichnis

Alle verwendeten Bilder sind entweder unter Creative Commons CC0 als Public Domain bzw. als gemeinfrei veröffentlicht, oder die Rechte des jeweiligen Bildes liegen beim Autor dieser Arbeit.

Abbildung 1.1: Aufteilung der GFK-Produktion in Europa auf Anwendungsindustrien 2015. ⁵	1
Abbildung 1.2: Anwendungsbeispiele für Einsatzgebiete von glasfaserverstärkten Kunststoffen.	2
Abbildung 2.1: Versagensfall einer Klebung zweier beliebiger Substrate. Je nach Position des Bruchs wird dieser unterschiedlich bezeichnet.	4
Abbildung 2.2: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Härchen am Fuß eines Geckos.....	7
Abbildung 2.3: Links: vollständige Mischbarkeit der roten und schwarzen Polymersegmente. Rechts: gute Mischbarkeit der roten und schwarzen Polymersegmente, jedoch schlechte Mischbarkeit der blauen und schwarzen Polymersegmente.....	9
Abbildung 2.4: Abhängigkeit des noch vorhandenen Initiators <i>n</i> -Butyllithium in Tetrahydrofuran bei 0°C im Verlauf der Zeit: ▲ mit Lithiumphenolat; ■ ohne Lithiumphenolat. ⁵¹	13
Abbildung 2.5: Molekulargewichtsverteilung von grün: kommerzielle Polystyrolprobe (radikalisch); orange: eigens synthetisierte Polystyrolprobe (anionisch).	14
Abbildung 2.6: FUOSS-WINSTEIN-Darstellung für Ionenpaare in polarem Lösungsmittel ($Mt^+ =$ Metallion, R^- = Alkylanion). ⁵²⁻⁵⁵	15
Abbildung 2.7: Zuordnung der charakteristischen ¹ H-NMR-spektroskopischen Signale der drei Strukturbilder des Polyisoprens.	16
Abbildung 2.8: Oben: ¹ H-NMR-Spektrum von Naturkautschuk; Mitte: ¹ H-NMR-Spektrum eines hauptsächlich linearen, 1,4-verknüpften Polyisoprens; Unten: ¹ H-NMR-Spektrum eines verzweigten, stark 1,2/3,4-verknüpften Polyisoprens; die Signale der CH ₂ -Protonen der Hauptkette liegen im Bereich von 2 ppm; Lösungsmittel Chloroform-d.	17
Abbildung 2.9: Ionenradien der Alkalimetallionen Lithium ⁺ , Natrium ⁺ und Kalium ⁺ . ³¹	18
Abbildung 2.10: Aufgetragen ist der Rest freier Butyllithiumspezies (○: <i>n</i> -Butyllithium; X: <i>s</i> -Butyllithium; Δ: <i>t</i> -Butyllithium) der Initiierung der anionischen Polymerisation von Isopren bei 25°C gegen die Zeit. ⁷⁵	20
Abbildung 2.11: Aufgetragen ist die relative Menge des für die anionische Polymerisation verbrauchten Isoprens gegen die Zeit in Anwesenheit verschiedener Konzentrationen Lithium- <i>tert</i> -butanolat als Fremdsalz initiiert mit <i>t</i> -Butyllithium. 40: kein Lithiumbutanolat; 46: Verhältnis 1,09 = $c(\text{Fremdsalz})/c(\text{Initiator})$; 47: Verhältnis 1,85 = $c(\text{Fremdsalz})/c(\text{Initiator})$; 48: Verhältnis 0,68 = $c(\text{Fremdsalz})/c(\text{Initiator})$. ⁷⁷	21
Abbildung 2.12: Struktur links Kronenether: [18]Krone-6; rechts Kryptand: [2,2,2]Kryptand.	22
Abbildung 2.13: Zusammenfassung der verschiedenen Möglichkeiten der Einflussnahme auf die anionische Polymerisation von Isopren.	23
Abbildung 2.14: Erschwerter Monomerzugang zu den untenliegenden, kürzeren Kettenenden, wegen des Raumbedarfs der längeren Ketten, deshalb bevorzugtes Wachstum der längeren, obenliegenden Kettenenden.	25
Abbildung 2.15: Erschwerter Polymerzugang zur Oberfläche wegen des Raumbedarfs der bereits vorhandenen Polymerknäule bei „ <i>Grafting to</i> “.	25
Abbildung 4.2: Aufgetragen sind das mittlere Molekulargewicht in g/mol gegen die Zeit des Abbruchs in Sekunden der jeweiligen Probe für die anionische Polymerisation von Isopren in Cyclohexan.	36
Abbildung 4.3: Zuordnung der charakteristischen ¹ H-NMR-spektroskopischen Signale der drei Strukturbilder des Polyisoprens.	37
Abbildung 4.4: ¹ H-NMR-Spektrum von Polyisopren mit hohem 1,4-verknüpften Anteilen.	37
Abbildung 4.5: Aufgetragen ist der Verknüpfungsanteil der jeweiligen Struktur in % gegen die Zeit des Abbruchs in Sekunden der jeweiligen Probe für die anionische Polymerisation von Isopren in Cyclohexan.	38
Abbildung 4.6: ¹ H-NMR-Spektren der Verknüpfungsbestimmung der anionischen Polymerisation von Isopren in Cyclohexan.	38

Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der gegenseitigen Überlappung zweier Integrale und gegenseitiger Kompensation des Fehlers.	39
Abbildung 4.8: Oben: ¹ H-NMR-Spektrum eines Polyisoprens, vor der Funktionalisierung mit Chlormethyl-dimethylsilan, welches alle Verknüpfungsarten enthält; unten: ¹ H-NMR-Spektrum desselben Polyisoprens nach der Funktionalisierung mit Chlormethyl-dimethylsilan.	40
Abbildung 4.9: Aufgetragen sind das mittlere Molekulargewicht in [g/mol] gegen die Zeit des Abbruchs in Sekunden der jeweiligen Probe für die anionische Polymerisation von Isopren in Tetrahydrofuran.	42
Abbildung 4.10: ¹ H-NMR-Spektrum von Polyisopren mit hohem 1,2-verknüpften und 3,4-verknüpften Anteilen.	42
Abbildung 4.11: Aufgetragen sind der Verknüpfungsanteil der jeweiligen Struktur in % gegen die Zeit in Sekunden des Abbruchs der jeweiligen Probe für die anionische Polymerisation von Isopren in Tetrahydrofuran.	43
Abbildung 4.12: ¹ H-NMR-Spektren der Verknüpfungsbestimmung der anionischen Polymerisation von Isopren in Tetrahydrofuran.	43
Abbildung 4.13: Aufgetragen sind der Anteil Tetrahydrofuran als polares Lösungsmittel in Cyclohexan gegen die jeweiligen Verknüpfungsanteile 1,2-, 3,4- und 1,4-Verknüpfung im erhaltenen Polyisopren.	44
Abbildung 4.14: Aufgetragen sind der Anteil Tetrahydrofuran als polares Lösungsmittel in Cyclohexan gegen den jeweiligen Mittelwert aller im Rahmen dieser Untersuchung Ermittelten Verknüpfungsanteile 1,2-, 3,4- und 1,4-Verknüpfungen im erhaltenen Polyisopren.	45
Abbildung 4.15: Aufgetragen sind der Verknüpfungsanteil der jeweiligen Struktur in % gegen die Reaktionszeit in Sekunden der Polymerisation der jeweiligen Probe für die anionische Polymerisation von Isopren in Cyclohexan mit einem Volumenanteil von 15% Tetrahydrofuran.	46
Abbildung 4.16: ¹ H-NMR-Spektren der Verknüpfungsbestimmung der anionischen Polymerisation von Isopren in Cyclohexan mit einem Volumenanteil von 15% Tetrahydrofuran.	46
Abbildung 4.17: Oben ¹ H-NMR-Spektrum eines Polystyrol- <i>block</i> -Polyisoprens nach Schema 4.3 in Cyclohexan mit hohem 1,4-verknüpften Polyisoprenanteil; unten: ¹ H-NMR-Spektrum eines Polystyrol- <i>block</i> -Polyisoprens nach Schema 4.3 in Tetrahydrofuran mit hohem 1,2-verknüpften und 3,4-verknüpften Polyisoprenanteil.	48
Abbildung 4.18: Oben: ¹ H-NMR-Spektrum des ersten Blocks bestehend aus Polystyrol; mitte: ¹ H-NMR-Spektrum des Diblockcopolymers nach der Umsetzung mit Isopren in unpolarem Lösungsmittel; unten: ¹ H-NMR-Spektrum des Triblockcopolymers nach erneuter Umsetzung mit Isopren in polarem Lösungsmittel und Abbruch mit Methanol.	51
Abbildung 4.19: Überlagerung der Molekulargewichtsverteilung der drei Stufen der sequenziellen anionischen Blockcopolymerisation; blau: erster Block aus Polystyrol; orange: Diblockcopolymer aus Polystyrol und Polyisopren in unpolarem Lösungsmittel polymerisiert; grau: Triblockcopolymer aus Polystyrol, Polyisopren und erneut Polyisopren in polarem Lösungsmittel polymerisiert.	52
Abbildung 4.20: Struktur des verwendeten KARSTEDT-Katalysators zur selektiven Hydrosilylierung der 1,2-verknüpften Strukturelemente im Polyisopren. ¹⁰⁸	53
Abbildung 4.21: ¹ H-NMR-Spektrum des durch anionische Polymerisation in polarem Lösungsmittel hergestellten Polyisoprens in Chloroform.	55
Abbildung 4.22: ¹ H-NMR-Spektrum des nach Schema 4.5 in deuteriertem Toluol hydrosilylierte Polyisoprens.	55
Abbildung 4.23: Molekulargewichtsverteilung des verwendeten Matrixpolymers, Polystyrol PS143E mit einem mittleren Molekulargewicht von 114000 g/mol.	57
Abbildung 4.24: ¹ H-NMR-Spektrum des Polystyrol- <i>block</i> -1,4-Polyisopren- <i>block</i> -1,2/3,4-Polyisopren. Nomenklatur unter Berücksichtigung der jeweils hauptsächlich gebildeten Strukturisomere.	58
Abbildung 4.25: ¹ H-NMR-Spektrum des hydrosilylierten Triblockcopolymers Polystyrol- <i>block</i> -1,4-Polyisopren- <i>block</i> -1,2/3,4-Polyisopren in deuteriertem Toluol (Toluol-d ₈). Die Protonen c und d sind nicht vorhanden, da diese Strukturen komplett umgesetzt wurden.	59

Abbildung 4.26: ATR-FTIR-Spektrum von unfunktionalisierten Glasobjektträgern in Blau. In Orange nach Behandlung mit Natronlauge. In Grau nach Behandlung mit Tetrahydrofuran.	62
Abbildung 4.27: Kontaktwinkelmessung oben: Glasobjektträger ohne zusätzliche Vorbehandlung; unten: Glasobjektträger mit Natronlauge vorbehandelt.....	63
Abbildung 4.28: Kontaktwinkelmessung oben: Glasobjektträger ohne zusätzliche Vorbehandlung und mit Triblockcopolymer beschichtet; unten: Glasobjektträger mit Natronlauge vorbehandelt und mit Triblockcopolymer beschichtet.	65
Abbildung 4.29: Kontaktwinkelmessung oben: Glasobjektträger ohne zusätzliche Vorbehandlung und mit Triblockcopolymer beschichtet und anschließend für 72 Stunden im Tetrahydrofuran-Soxhlet-Apparatur gewaschen; unten: Glasobjektträger mit Natronlauge vorbehandelt und mit Triblockcopolymer beschichtet und anschließend für 72 Stunden im Tetrahydrofuran-Soxhlet-Apparatur behandelt.	66
Abbildung 4.30: Mit Klebeband umwickelter Prüfkörper aus zwei Glasobjektträgern, funktionalisiert mit hydrosilyliertem Blockcopolymer, zusammengeschmolzen mit Polystyrolgranulat (PS143E).	68
Abbildung 4.31: Spannungs-Dehnungs-Versuch mit verbesserter Halterung der Glasobjektträger durch Verwendung von flachen Gummimatten zur Erhöhung des Reibungswiderstandes zwischen Glas und Metall und zum Ausgleich der Rauigkeit der Metallbacken.	69
Abbildung 4.32: Spannungs-Dehnungs-Diagramm der mechanischen Prüfung zweier mit funktionalisiertem Blockcopolymer verklebten Glasobjektträger mit Nachspannen der Haltebacken bei circa 0,35 MPa, 0,40 MPa, 0,46 MPa, 0,49 MPa und Bruch des Glasobjektträgers bei 0,51 MPa.	70
Abbildung 4.33: Glasobjektträger mit Bruchkanten oben: zwischen Glas und PS (ohne Haftvermittler); mitte: im Polymer (Blockcopolymer, ohne Funktionalisierung); unten: im Glas (mit Haftvermittler).	72
Abbildung 4.34: orange: ATR-FTIR-Spektrum der unbehandelten und unfunktionalisierten Glasfasern; blau: ATR-FTIR-Spektrum der mit Natronlauge hydrophilierten Glasfasern; grau: Differenzspektrum der beiden gezeigten Spektren mit und ohne Hydrophilierung mit Natronlauge.	73
Abbildung 4.35: orange: ATR-FTIR-Spektrum der mit Natronlauge hydrophilierten Glasfasern; blau: ATR-FTIR-Spektrum der mit Blockcopolymer funktionalisierten Glasfasern; grau: Differenzspektrum der beiden gezeigten Spektren mit und ohne Funktionalisierung mit Blockcopolymer.	74
Abbildung 4.36: orange: ATR-FTIR-Spektrum der mit Blockcopolymer funktionalisierten Glasfasern; blau: ATR-FTIR-Spektrum der mit Blockcopolymer funktionalisierten Glasfasern nach der 72-stündigen Reinigung mit Tetrahydrofuran in einer Soxhlet-Apparatur; grau: Differenzspektrum der beiden gezeigten Spektren mit und ohne Reinigung mit Tetrahydrofuran.	75
Abbildung 4.37: Thermogravimetrische Untersuchung von Rot: unbehandelten Glasfasern; Grün: 72 Stunden in Tetrahydrofuran gewaschenen Glasfasern; Blau: mit Polymer funktionalisiertem Triblockcopolymer beschichteten und anschließend 72 Stunden in Tetrahydrofuran-Soxhlet-Apparatur gewaschenen Glasfasern.	76
Abbildung 4.37: Polystyrolprüfkörper (PS143E).	78
Abbildung 4.39: Polystyrolprüfkörper (PS143E) mit 30 Gew.-% Kurzglasfaseranteil.	79
Abbildung 4.39: Gegenlichtaufnahme von oben: Polystyrolprüfkörper (PS143E) mit 10 Gew.-% Kurzglasfaseranteil; unten Polystyrolprüfkörper (PS143E) ohne Kurzglasfaser.	79
Abbildung 4.40: Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines reinen Polystyrolprüfkörpers (PS143E) mit einer Bruchspannung von 36,6 MPa und einer maximalen Dehnung von 3,3%.	80
Abbildung 4.41: Dehnung und Spannung verschieden zusammengesetzter Polystyrolprüfkörper (PS143E) mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an Glasfasern (HOP-MIX 2303-A0) ohne Blockcopolymer.	80
Abbildung 4.43: Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines Polystyrolprüfkörpers (PS143E) mit 10 Gew.-% Glasfaseranteil.	81
Abbildung 4.44: Spannung und Dehnung verschiedener Polystyrolprüfkörper (PS143E) mit 1 Gew.-% nicht hydrosilyliertem Blockcopolymer und verschiedenen Glasfaseranteilen.	81

Abbildung 4.45: Vergleich der gemessenen Dehnung und Spannung von Polystyrolprüfkörpern mit 10 Gew.-% unterschiedlich langer Glasfasern.	82
Abbildung 4.46: Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines Polystyrolprüfkörpers (PS143E) mit 10 Gew.-% Glasfaseranteil mit funktionalisierter Blockcopolymerbeschichtung und mit hoher Bruchdehnung von fast 6% und maximaler Spannung von 33 MPa.	83
Abbildung 4.47: Zusammenfassung der mittleren Ergebnisse der jeweiligen Spannungs-Dehnungs-Messungen der untersuchten Prüfkörper mit unterschiedlichen Faser- und Blockcopolymeranteilen.	84
Abbildung 4.48: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Bruchkante eines Prüfkörpers ohne Glasfasern und ohne funktionalisiertem Blockcopolymer nach der Zug-Dehnungs-Prüfung.	85
Abbildung 4.49: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Bruchkante eines mit einem Glasfaseranteil von 10 Gew.-% unfunktionalisierter Fasern (HOP-MIX 2303-A0) extrudierten Prüfkörpers aus Polystyrol (PS143E) nach der Zug-Dehnungs-Prüfung.	86
Abbildung 4.50: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Bruchkante eines mit einem Glasfaseranteil von 30 Gew.-% (HOP-MIX 2303-A0) extrudierten Prüfkörpers aus Polystyrol (PS143E) nach der Zug-Dehnungs-Prüfung.	87
Abbildung 4.51: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines mit 10 Gew.-% deutlich längeren Glasfasern (GFS 3 mm) extrudierten Prüfkörpers aus Polystyrol (PS143E) nach der Zug-Dehnungs-Prüfung. Links: 200-fache Vergrößerung; rechts: 1000-fache Vergrößerung.	87
Abbildung 4.52: links: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Bruchkante eines mit einem Faseranteil von 10 Gew.-% (HOP-MIX 2303-A0) funktionalisierter Fasern extrudierten Prüfkörpers aus Polystyrol (PS143E) nach der Zug-Dehnungs-Prüfung; rechts: Bruchkante eines analogen Prüfkörpers mit nicht funktionalisierten Fasern.	88
Abbildung 4.53: Lichtmikroskopische Aufnahme unfunktionalisierter und unverarbeiteter Glasfasern (HOP-MIX-2303-A0).	89
Abbildung 4.54: Lichtmikroskopische Aufnahme unfunktionalisierter und manuell zermahlener Glasfasern (HOP MIX 2303-A0).	89
Abbildung 4.55: Lichtmikroskopische Aufnahme unfunktionalisierter, mit Polystyrol (PS143E) extrudierter und anschließend für 72 Stunden in Tetrahydrofuran extrahierter Glasfasern (HOP-MIX 2303-A0).	89
Abbildung 4.56: Lichtmikroskopische Aufnahme links: unfunktionalisierte, nicht extrudierte Glasfasern (mittlere angenäherte Faserlänge 177,5 μm); rechts: funktionalisierte und extrudierte Glasfasern nach der Extraktion aus einem Polystyrolprüfkörper (mittlere angenäherte Faserlänge 38,7 μm).	90

8.3. Schemaverzeichnis

Schema 1.1: Schematische Anbindung einer mit Aminopropyltriethoxysilan beschichteten Glasfaser als Amin-Komponente in einem Epoxidharz.....	3
Schema 2.1: Verschiedene Möglichkeiten der polymeranalogen Umsetzung von 1,4-Polyisopren durch Hydrierung mit elementarem Wasserstoff (links), durch Epoxidierung mit Persäuren (rechts), durch platinkatalysierte Hydrosilylierung (oben) und durch Halogenierung mit Halogenwasserstoff (unten).	10
Schema 2.2: Vulkanisation von Naturkautschuk (1,4- <i>cis</i> -Polyisopren) mit Schwefel zu hoch vernetztem Gummi mit zahlreichen Schwefelbrücken zur Vernetzung zwischen den flexiblen Polymerketten.	11
Schema 2.3: Einzelreaktionen mit Geschwindigkeitskonstante k_x (mit $x = \text{Ini}; \text{Poly}; \text{Abbr}$) der drei Schritte einer anionischen Polymerisation. Oben: Initiierung der anionischen Polymerisation durch einen monofunktionalen Initiator (Ini) an Monomer M; Mitte: Propagation der anionischen Polymerisation; Unten: Abbruch der anionischen Polymerisation durch Übertragung eines Protons auf das lebende Kettenende.	13
Schema 2.4: Mögliche nucleophile Angriffe/Initiierungspfade von <i>n</i> -Butyllithium auf Isopren zu entsprechend verknüpften Polymerprodukten. a: Polymerisation über C1 und C2; b: Polymerisation über C4 und C3; $c_{1,2}$: Polymerisation über C1 und C4 durch Umlagerung der Doppelbindungen entlang des Moleküls zu <i>trans</i> - oder <i>cis</i> -1,4-Polyisopren.	16
Schema 2.5: Funktionalisierung einer Glasoberfläche mit einer modifizierten Diphenylethylenspezies und anschließender anionischer Polymerisation von Isopren. Abbruch mit Methanol. ⁸²	24
Schema 2.6: <i>Grafting to</i> auf eine zuvor funktionalisierte Oberfläche durch nukleophile Substitution mit einem lebenden, anionischen Kettenende.	26
Schema 2.7: Chark-Harrod Mechanismus und modifizierter Chark-Harrod Mechanismus der Hydrosilylierung von einfach-unsubstituierten Olefinen; M=Übergangsmetall (meist Platin). ³⁹ ...	27
Schema 4.1: Anionische Polymerisation von Isopren in Cyclohexan mit <i>s</i> -Butyllithium als Initiator und Methanol als anschließendes Abbruchreagenz.	36
Schema 4.2: Reaktionsschema der Hydrosilylierung von Polyisopren mit Chlormethyl-dimethylsilan unter Verwendung von Platindioxid in Toluol.....	39
Schema 4.3: Anionische Polymerisation von Isopren in unterschiedlichen Lösungsmitteln mit Polystyrylanion als Makroinitiator der Reaktion. Je nach Lösungsmittelkombination werden verschiedene Verknüpfungsmuster des Polyisoprenabschnitts erhalten.	47
Schema 4.4: Reaktionsschema zur anionischen Polymerisation von Styrol und Isopren in unpolarem Lösungsmittel und anschließendem Lösungsmittelwechsel zu polarem Lösungsmittel zur weiteren Polymerisation des zweiten Polyisoprenblocks hin zum Triblockcopolymer. Dargestellt sind jeweils die hauptsächlich in den entsprechenden Lösungsmitteln gebildeten Verknüpfungen, wobei in jedem der Polyisoprenblöcke alle drei Verknüpfungsarten anteilig vorhanden sein können.....	49
Schema 4.5: Reaktionsschema der Hydrosilylierung von Polyisopren mit verschiedenen substituierten Silanen unter Verwendung eines platinbasierten Karstedt-Katalysatorsystems in Toluol. $R_1, R_2, R_3 = \text{Alkyl-, Chlorid-, Ethoxy-Reste}$	53
Schema 4.6: Umsetzung des hydrosilylierten Triblockcopolymers mit <i>n</i> -Butyllithium.	54
Schema 4.7: Anionische Polymerisation von Styrol in Cyclohexan mit <i>n</i> -BuLi als Initiator.	56
Schema 4.8: Anionische Polymerisation von Isopren in Cyclohexan mit Polystyrol-anion als Makroinitiator.	57
Schema 4.9: Zugabe von Tetrahydrofuran und anschließende Fortsetzung der anionischen Polymerisation von Isopren durch Zugabe frischen Monomers zum Polystyrol- <i>block</i> -Polyisopren-anion.....	58
Schema 4.10: Funktionalisierung des Blockcopolymers mit Triethoxysilan in Gegenwart eines Platinkatalysators in Toluol.	59
Schema 4.11: Beschichtung einer Glasoberfläche mit funktionalisiertem Blockcopolymer aus toluolischer Lösung bei 120°C.	61

Schema 4.12: Doppelter nucleophiler Angriff der freien Hydroxylfunktionalitäten von der Oberfläche des Glassubstrates auf das mit Diethoxysilan funktionalisierte Blockcopolymer zur kovalenten Anbindung an das Substrat.....	64
--	----

8.4. Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Einfluss des Gegenions auf die anionische Polymerisation von Isopren in Tetrahydrofuran.	18
Tabelle 2-2: Einfluss des Lösungsmittels auf die anionische Homopolymerisation von Isopren mit n-Butyllithium als Initiator.	19
Tabelle 2-3: Einfluss des Initiators auf die Mikrostruktur anionisch polymerisierter Isoprene in unpolarem Lösungsmittel mit verschiedenen Butyllithiumspezies als Initiator.	20
Tabelle 4-1: Vergleich der GPC Messungen bei konventioneller Polystyrolkalibration mit Brechungsinkrementdetektor und der kalibrationsfreien Lichtstreuungsmethode für verschieden verzweigte Polyisoprene.	35
Tabelle 4-2: Erhaltene Verknüpfungsanteile unterschiedlicher Polyisoprenspezies nach der anionischen Polymerisation in den jeweiligen Lösungsmitteln. Weitere Reaktionsdetails in Abschnitt 6.2.2. ...	46
Tabelle 4-3: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung zwischen verschiedenen modifizierten Glasobjektträgern und Wasser. Gezeigt sind jeweils die Mittelwerte der gemittelten Ergebnisse der Winkelbestimmung links und rechts.	67
Tabelle 4-4: Ergebnisse der mechanischen Prüfung der verklebten Glasobjektträger.	70
Tabelle 6-1: Auswahl durchgeführter Reaktionen unter Angabe des eingesetzten Stoffmengenverhältnis Isopren zu s-Butyllithium, des Lösungsmittelverhältnisses Tetrahydrofuran zu Cyclohexan, der jeweiligen Versuchsbezeichnung und der Ergebnisse der Polymerisation mit Bemerkungen zu den verwendeten Versuchsparametern. Weitere Daten zu den Versuchen sind im Anhang in Tabelle 7-1 zu finden.	100
Tabelle 6-2: Verwendetes Monomer des jeweiligen Blocks, dazugehörige Stoffmenge, verwendeter Initiator, Bezeichnung des Produktes und analytische Daten des erhaltenen Polymers.	102
Tabelle 6-3: Verwendetes Monomer des jeweiligen Blocks, dazugehörige Stoffmenge, verwendeter Initiator, Bezeichnung des Produktes und analytische Daten des erhaltenen Polymers.	104
Tabelle 7-1: Summe der durchgeführten Polymerisationen unter Angabe des jeweiligen verwendeten Monomers, der eingesetzten Stoffmenge Monomer, des verwendeten Initiators, der eingesetzten Stoffmenge Initiator, des Volumens Lösungsmittel(-gemisch), der Reaktionszeit sowie der Bezeichnung des jeweiligen Versuchs und zugehörigen Ergebnissen der Polymerisation.	ix
Tabelle 7-2: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung zwischen verschieden modifizierten Glasobjektträgern und Wasser.	xii

9. Literaturverzeichnis

1. Schürmann, H., *Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden*. Springer Berlin Heidelberg: 2006.
2. Bionik Konzeption und Strategie Abgrenzung zwischen bionischen und konventionellen Verfahren/Produkten. In *VDI-RICHTLINIEN*, Verein Deutscher Ingenieure: Germany, 2012.
3. Elias, H. G., *Makromoleküle: Band 3: Industrielle Polymere und Synthesen*. Wiley: 2009.
4. Knoblauch, H., Verfahren und Vorrichtung zum Erzeugen feinsten Fadens aus Glas o. dgl. Google Patents: 1933.
5. Witten, D. E.; Kraus, T.; Kühnel, M. *Composites - Marktbericht 2015 Marktentwicklungen, Trends, Ausblicke und Herausforderungen*; AVK - Industrievereinigung verstärkte Kunststoffe: 2015.
6. Witten, E.; Kraus, T.; Kühnel, M. *Carbon Composites* **2014**, 44.
7. A Breakthrough, Versatile, High-Performance Biopolymer. <http://www.dupont.com/products-and-services/fabrics-fibers-nonwovens/fibers/brands/dupont-sorona.html>
8. Better, Stronger and Safer with Kevlar® Fiber. <http://www.dupont.com/products-and-services/fabrics-fibers-nonwovens/fibers/brands/kevlar.html>
9. Silane | Organofunktionell - Für starke Verbindungen. Wacker: München, 2012.
10. Habenicht, G., *Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendungen*. 5 ed.; Springer: Berlin Heidelberg, 2006; p 1140.
11. Ehrenstein, G. W.; Ahlers-Hestermann, G., *Handbuch Kunststoff-Verbindungstechnik*. Hanser: 2004.
12. Gleich, H.; Hartwig, A.; Lohse, H., Warum das Vorbehandeln so wichtig ist. *adhäsion - Kleben + Dichten* 2016.
13. UHU Der Alleskleber. <http://www.uhu.com/de/produkte/alleskleber.html>
14. Structural Bonding. <http://threebond-europe.com/de/product/application/?application=10>
15. Fried, J. R., Conformations, Solutions and Molecular Weight. In *Polymer Science and Technology* 2nd ed.; 2003.
16. Rubenstein, M.; Colby, R. H., *Polymer Physics*. Oxford University Press: New York, 2003.
17. Flory, P. J. *The Journal of chemical physics* **1941**, 9, (8), 660-660.
18. Huggins, M. L. *The Journal of chemical physics* **1941**, 9, (5), 440-440.
19. Huggins, M. L. *Journal of the American Chemical Society* **1942**, 64, (7), 1712-1719.
20. Flory, P. J. *The Journal of chemical physics* **1942**, 10, (1), 51-61.
21. Hybridbauteile mit VESTAMELT® Copolyamid-Haftvermittler. <http://corporate.evonik.de/de/presse/suche/pages/news-details.aspx?newsid=10770>
22. Goldacker, T. Überstrukturen in Mischungen aus Blockcopolymeren. Universität Bayreuth, Bayreuth, 1999.
23. Maier, R. D.; Schiller, M., *Handbuch Kunststoff Additive*. Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG: 2016.
24. Domininghaus, H.; Elsner, P.; Eyerer, P.; Hirth, T., *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*. Springer Berlin Heidelberg: 2013.
25. Burlon, K. Blockcopolymere als Haftvermittler für Kunststoff-Metallverbünde. Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2012.
26. Funktionale Oberflächen und Schichten – neue Eigenschaften für Werkstoffe. <http://www.photonikforschung.de/forschungsfelder/funktionale-oberflaechen-und-schichten/>
27. Zhang, B. G.; Myers, D. E.; Wallace, G. G.; Brandt, M.; Choong, P. F. *Int J Mol Sci* **2014**, 15, (7), 11878-921.
28. Unraveling the Mystery of How Geckos Defy Gravity. http://higherred.mcgraw-hill.com/sites/dl/free/0072921641/120060/how_do_geckos01.pdf
29. Autumn, K.; Liang, Y. A.; Hsieh, S. T.; Zesch, W.; Chan, W. P.; Kenny, T. W.; Fearing, R.; Full, R. J. *Nature* **2000**, 405, (6787), 681-685.
30. Israelachvili, J. N., *Intermolecular and Surface Forces*. Elsevier Science: 2015.
31. Wiberg, N.; Holleman, A. F., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 2007.

-
32. Ungefug, A. Technische Universität Darmstadt, Darmstadt.
33. Greve, H.-H., Rubber, 2. Natural. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH: Weinheim, 2000; Vol. 31.
34. Kraus, G.; Reynolds, W. B. *Journal of the American Chemical Society* **1950**, 72, (12), 5621-5626.
35. Senyek, M. L.; Arthur R. Bean, J.; Himes, G. R.; Holden, G.; Houston, R. R.; Langton, J. A.; H., R., Isoprene Polymers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons: 2008.
36. Tran, A.; Prud'homme, J. *Macromolecules* **1976**.
37. Weber, C. O. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1900**, 33, (1), 779-796.
38. Pummerer, R.; Burkard, P. A. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1922**, 55, (10), 3458-3472.
39. Marciniak, B.; Maciejewski, H.; Pietraszuk, C.; Piotr, P., *Advances in Silicon Science*. Springer: 2009; Vol. 1.
40. Goodyear, C., Charles goodyear. Google Patents: 1844.
41. Liu, G.; Li, Z.; Yan, X. *Polymer* **2003**, 44, (25), 7721-7727.
42. Williams, C. G. *Proc. Roy. Soc. London* **1860**, 10.
43. Szwarc, M. *Nature* **1956**, 4543.
44. Smid, J.; Van Beylen, M.; Hogen-Esch, T. E. *Progress in Polymer Science* **2006**, 31, (12), 1041-1067.
45. Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pispas, S.; Pitsikalis, M. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**, 38.
46. Baskaran, D.; Muller, A. *Progress in Polymer Science* **2007**, 32, (2), 173-219.
47. Tieke, B., *Makromolekulare Chemie: eine Einführung*. Wiley-VCH: 2005.
48. Müller, A. H. E.; Matyjaszewski, K., Anionic Vinyl Polymerization. In *Controlled and Living Polymerizations*, Baskaran, D.; Müller, A. H. E., Eds. Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA: Weinheim, 2009; pp 1-56.
49. Schlaad, H. Untersuchungen zum Mechanismus der anionischen Polymerisation von Methacrylaten in Gegenwart von Aluminiumalkylen in Toluol Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 1997.
50. Stanetty, P.; Koller, H.; Mihovilovic, M. *The Journal of organic chemistry* **1992**, 57, (25), 6833-6837.
51. Chen, B.; Wang, J.; Shu, M.; Zou, B.; Guan, Y.; Zheng, A. *Chinese Journal of Chemistry* **2014**.
52. Fuoss, R. M. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, 80, (19), 5059-5061.
53. Matyjaszewski, K.; Müller, A. H. E. *Progress in Polymer Science* **2006**, 31, (12), 1039-1040.
54. Sadek, H.; Fuoss, R. M. *Journal of the American Chemical Society* **1954**, 76, (23), 5905-5909.
55. Winstein, S.; Clippinger, E.; Fainberg, A. H.; Robinson, G. C. *Journal of the American Chemical Society* **1954**, 76, (9), 2597-2598.
56. Chen, H. Y. *Analytical Chemistry* **1962**, 34, (9), 1134-1136.
57. Tanaka, Y.; Sato, H. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **1963**, 16, 473-476.
58. Šimák, V. P.; Fahrbach, G. *Angewandte Makromolekulare Chemie* **1971**, 16, (1), 309-324.
59. Shahab, Y. A.; Basheer, R. A. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1978**, 16, (10), 2667-2670.
60. Schué, F.; Worsfold, D. J.; Bywater, S. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* **1969**, 7, (11), 821-824.
61. Sato, H.; Tanaka, y. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1979**, 17, 3551-3558.
62. Rozentsvet, V. A.; Khachaturov, A. S.; Ivanova, V. P. *Polymer Science Series A* **2009**, 51, (8), 870-876.
63. Bahani, M.; Lauprêtre, F. i.; Monnerie, L. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1995**, 33, (2), 167-178.
64. Essel, A.; Salle, R.; Pham, Q.-T. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1975**, 13, (8), 1869-1877.
65. Stavely, F. W. *Industrial & Engineering Chemistry* **1956**, 48, (4), 778-783.
-

66. Essel, A.; Pham, T. *Journal of Polymer Science: Part A-1* **1972**, 10, 2793-2801.
67. Beckelmann, D.; Banderhann, F. *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, 73, 1533-1547.
68. Hesterwerth, D.; Beckelmann, D.; Banderhann, F. *Journal of Applied Polymer Science (J Appl Polym Sci)* **1999**, 73, (8), 1521-1532.
69. Tobolsky, A. V.; Kelley, D. J.; O'Driscoll, K. F.; Rogers, C. E. *Journal of polymer science* **1958**, 28, (117).
70. Morita, H.; Tobolsky, A. V. *Journal of the American Chemical Society* **1957**, 79, (22), 5853-5855.
71. Tobolsky, A. V.; Rogers, C. E. *Journal of Polymer Science* **1959**, 40, 73-89.
72. Fumino, K.; Stange, P.; Fossog, V.; Hempelmann, R.; Ludwig, R. *Angewandte Chemie* **2013**, 125, (47), 12667-12670.
73. Bywater, S.; Worsfold, D. J. *Canadian Journal of Chemistry* **1967**, 45, (16), 1821-1824.
74. Hsieh, H. L. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* **1965**, 3, (1), 163-172.
75. Guyot, A.; Vialle, J. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1970**, 4, (1), 79-105.
76. Worsfold, D. J.; Bywater, S. *Canadian Journal of Chemistry* **1964**, 42.
77. Guyot, A.; Vialle, J. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1970**, 4, (1), 107-125.
78. Morton, M.; Fetters, L. J.; Bostick, E. E. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* **1963**, 1, (1), 311-323.
79. Hesterwerth, D.; Beckelmann, D.; Banderhann, F. *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, 73, (8), 1521-1532.
80. Advincula, R., *Polymer Brushes by Anionic and Cationic Surface-Initiated Polymerization (SIP)*. Springer: Berlin Heidelberg, 2006; Vol. 197, p 107-136.
81. Hui, C. M.; Pietrasik, J.; Schmitt, M.; Mahoney, C.; Choi, J.; Bockstaller, M. R.; Matyjaszewski, K. *Chemistry of Materials* **2014**, 26, (1), 745-762.
82. Quirk, R. P.; Mathers, R. *Polymer Bulletin* **2001**, 45, (6), 471-477.
83. Quirk, R. P.; Mathers, R. T.; Gregger, T.; Foster, M. D. *Macromolecules* **2002**, 35, (27), 9964-9974.
84. Sommer, L. H.; Dorfman, E.; Goldberg, G. M.; Whitmore, F. C. *Journal of the American Chemical Society* **1946**, 68, (3), 488-489.
85. Karstedt, B., Platinum-vinylsiloxanes. Google Patents: 1973.
86. Chalk, A. J.; Harrod, J. F. *Journal of the American Chemical Society* **1965**, 87, (1), 16-21.
87. A. Schroeder, M.; S. Wrighton, M. *Journal of Organometallic Chemistry* **1977**, 128, (3), 345-358.
88. Jacobsen, E.; Pfalz, A.; Hirashi, Y., *Comprehensive asymmetric catalysis*. Springer: Berlin, 2000.
89. Gregg, E. C. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* **2007**, 24, (1), 295-302.
90. Li, W. *Lubrication Science* **2014**, n/a-n/a.
91. AVK, I. V. K., *Handbuch Faserverbundkunststoffe: Grundlagen Verarbeitung Anwendungen*. Vieweg + Teubner: 2010.
92. GmbH, G.-F. K. Thermoplastisches Platten-Material aus PS, ABS, PVC, PET oder PMMA wird im sogenannten Tiefziehverfahren nach Erhitzen mit Vacuum in die gewünschte Form gebracht. <http://www.gfk-forming.de/> (05.2017),
93. Craver, C.; Carraher, C., *Applied Polymer Science: 21st Century*. Elsevier Science: 2000.
94. Kelley, D. J.; Tobolsky, A. V. *Journal of the American Chemical Society* **1959**, 81, (7), 1597-1600.
95. Horne, J. S. E., Method of preparing synthetic rubber. Google Patents: 1963.
96. Worsfold, D. J. *Journal of Polymer Science: Part A-1* **1967**, 5, 2783-2789.
97. Senysek, M., Polyisoprene. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc.: 2000.
98. Se, K. *Progress in Polymer Science* **2003**, 28, (4), 583-618.
99. Vazaios, A.; Hadjichristidis, N. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2005**, 43, (5), 1038-1048.
100. Jenczyk, J.; Makrocka-Rydzys, M.; Wypych, A.; Głowinkowski, S.; Jurga, S.; Radosz, M. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2010**, 356, (11-17), 582-588.

-
101. Lee, S.; Chang, T. *European Polymer Journal* **2011**, 47, (4), 800-804.
 102. Yuan, X.; Guan, Y.; Li, S.; Zheng, A. *Journal of Applied Polymer Science* **2014**, 131, (2), n/a-n/a.
 103. A.V.Tobolsky; Rogers, C. E. *Journal of Polymer Science* **1959**, 28, 205-207.
 104. Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Iatrou, H. **2005**, 189, 1-124.
 105. Tureau, M. S.; Epps, T. H. *Macromolecules* **2012**, 45, (20), 8347-8355.
 106. Hongqiang, L.; Xingrong, Z.; Weiqing, W. *Journal of Elastomers and Plastics* **2008**, 40, (4), 317-330.
 107. Steinborn, D., *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*. Vieweg+Teubner: Wiesbaden, 2007.
 108. Steinborn, D., *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*. Vieweg+Teubner Verlag: 2009.
 109. Furukawa, Y.; Hoshino, T.; Morizawa, Y. *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, 112, (2), 910-916.
 110. Li, F.; Du, M.; Zheng, Q. *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, 132, (8), n/a-n/a.
 111. Feifel, S.; Lisdorf, F. *Journal of Nanobiotechnology* **2011**, 9, (1), 59.
 112. Shokri, B.; Firouzjah, M. A.; Hosseini, S. In *FTIR analysis of silicon dioxide thin film deposited by metal organic-based PECVD*, Proceedings of 19th international symposium on plasma chemistry society, Bochum, Germany, 2009; 2009; pp 26-31.
 113. Wang, S.; Jiang, L. *Advanced Materials* **2007**, 19, (21), 3423-3424.
 114. tesa® Vielzweckkleber. <http://www.tesa.com/> (23.5.),
 115. UHU Sprühkleber. <http://www.uhu.com/produkte/kreativ-produkte/detail/uhu-spruehkleberpermanent-transparent.html> (23.5.),
 116. Produktdatenblatt HOP-MIX 2303-A0. GmbH, H. O.-P., Ed. Heinrich Osthoff-Petrasch GmbH: Norderstedt, 2017.
 117. Shokri, B.; Firouzjah, M. A.; Hosseini, S. In *FTIR analysis of silicon dioxide thin film deposited by metal organic-based PECVD*, IPCS, Bochum, 2009; Bochum, 2009.
 118. Binder, J. L.; Ransaw, H. C. *Analytical Chemistry* **1957**, 29, (4), 503-508.
 119. Styrolution Polystyrol 143 E GR 21 PS. http://www.lookpolymers.com/polymer_Styrolution-Polystyrol-143-E-GR-21-PS.php (6.5.2017),



